Photo-Co-cycloadditionen von Philodienen an potentielle Diensysteme, kompetitive Co-C_4-und C_6-cycloaddition

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

JÜRGEN KUHLS

aus Greene

Göttingen 1965

Photo-Co-cycloadditionen von Phloclaenon

an potentielle Dienysteme, kompetitive

Co-C_4- und C_6-cycloaddition

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

JÜRGEN KUHLE

aus Geseke

Göttingen 1990

Photo-Co-cycloadditionen von Philodienen an potentielle Diensysteme, kompetitive Co-C_4-und C_6-cycloaddition

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

JÜRGEN KUHLS

aus Greene

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Diese Arbeit wurde von Januar 1962 bis Dezember 1964 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/ Ruhr unter der Leitung von Prof. Dr. G.O. Schenck durchgeführt.

Referent: Prof. Dr. G.O. Schenck
Koreferent: Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1965

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.O.Schenck danke ich für sein stetes Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. C.H. Krauch für wertvolle Hinweise und Anregungen.

Photo-Co-cycloadditionen von Philodienen an potentielle Diensysteme, kompetitive Co-C_4- und C_6-cycloaddition

T	Theoretischer Teil	
T 0	Einleitung	
T 0.1	C_4-Cyclomerisationen	1
T 0 1.1	Literaturübersicht der Photo-C_4-cycloadditionen	2
T 0.1.1.1	Photo-Homo-C_4-cycloadditionen (A+A)	2
T 0.1.1.2	Photo-Co-C_4-cycloadditionen (A+B)	2
T 0.2	C_6-Cycloadditionen (Diensynthesen)	3
T 0.2.1	Literaturübersicht der Photo-C_6-cycloaddition	4
T 0.2.1.1	Photo-Homo-C_6-cycloadditionen	4
T 0.2.1.2	Photo-Co-C_6-cycloadditionen	6
T 0.3	Problemstellung	6
T 0.4	Abkürzungen	6
T 1	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von MSA an Diene	
T 1.1	Co-C_6-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Naphthalin	
T 1.1.1	Vorausbetrachtung	7
T 1.1.2	In der Literatur beschriebene thermische Co-C_6-cycloadditionen von MSA an Naphthalin	7
T 1.1.3	Eigene Versuche und Struktur der Addukte	9
T 1.1.3.1	Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/Naphthalin	12
T 1.1.4	Diskussion der Ergebnisse	12

T 1.2	Photo-Co-C_6- und C_4-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cycloheptatrien (CHT)	
T 1.2.1	Vorausbetrachtung	13
T 1.2.2	Literaturarbeiten über die Co-Cycloaddition von MSA an CHT	14
T 1.2.3	Eigene Arbeiten	14
T 1.2.4	Zur Struktur der neuen Addukte	16
T 1.2.5	Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/CHT	18
T 1.3	Photosensibilisierte Dimerisation des CHT	
T 1.3.1	Gaschromatographische Untersuchungen des Di-CHT-Gemisches	19
T 1.3.2	Trennung der Komponenten	20
T 1.3.3	Zur Struktur der CHT-Dimeren	21
T 1.3.4	Sauerstoffempfindlichkeit von (29)	25
T 1.3.5	Versuche zur thermischen Umlagerung	25
T 1.3.6	Diskussion	25
T 1.4	Photo-Co-C_6-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclooctatetraen (COT)	
T 1.4.1	Vorausbetrachtung	26
T 1.4.2	Literaturrückblick	26
T 1.4.3	Eigene Arbeiten	27
T 1.4.4	Co^{60}-γ-Bestrahlung des Systems MSA/COT	28
T 1.4.5	Diskussion	28
T 1.5	Photo-Co-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclohexadien-(1.3) (CHD-1.3) und Cyclopentadien (CPD)	
T 1.5.1	Vorausbetrachtung	29
T 1.5.2	Literaturrückblick	30

T 1.5.3	Eigene Arbeiten	32
T 1.5.4	Zur Struktur der Addukte	33
T 1.5.5	Diskussion der Ergebnisse	33
T 1.6	Photosensibilisierte Co-C_4-cyclo-addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclohexen	
T 1.6.1	Vorausbetrachtung	35
T 1.6.2	Literaturrückblick	35
T 1.6.1.2	Eigene Untersuchungen	36
T 1.6.1.3	Diskussion der Ergebnisse	37
T 2	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Diene	
T 2.0	Einleitung	38
T 2.1	Photosensibilisierte und photochemische Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Cyclohexadien-(1.3) (CHD-1.3)	
T 2.1.1	Eigene Versuche	39
T 2.1.2	Zur Struktur der neuen Addukte	40
T 2.1.3	Diskussion der Ergebnisse	44
T 2.2	Photosensibilisierte Co-C_4-cyclo-additionen von Dimethylmaleinsäure-anhydrid (DMSA) an Cyclohexa-dien-(1.4) (CHD-(1.4))	
T 2.2.1	Eigene Versuche	45
T 2.2.2	Zur Struktur der Addukte	45

T 2.3	Photosensibilisierte Co-C_4- und C_6-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an α-Phellandren	
T 2.3.1	Eigene Versuche	46
T 2.3.2	γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/α-Phellandren	47
T 2.3.3	Struktur der Addukte	47
T 2.3.4	Diskussion	49
T 2.4	Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an α-Terpinen	
T 2.4.1	Eigene Versuche	50
T 2.4.2	γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/α-Terpinen	51
T 2.4.3	Zur Struktur der neuen Addukte	51
T 2.4.4	Diskussion der Ergebnisse	52
T 2.5	Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an α-Pyronen	
T 2.5.1	Eigene Versuche	52
T 2.5.2	γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/α-Pyronen	53
T 2.5.3	Zur Struktur von (83)	53
T 2.5.4	Diskussion	54
T 2.6	Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an ß-Pyronen	
T 2.6.1	Eigene Versuche	54
T 2.6.2	γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/ß-Pyronen	55
T 2.6.3	Zur Struktur von (84)	55
T 2.6.4	Diskussion	56

T 2.7	Photosensibilisierte Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Cyclopentadien (CPD)	
T 2.7.1	Eigene Versuche	56
T 2.7.2	Struktur der Addukte	57
T 2.7.3	Diskussion der Ergebnisse	60
T 2.8	Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Isopren	
T 2.8.1	Eigene Versuche	60
T 2.8.2	Struktur der Addukte	61
T 2.8.3	Diskussion	62
T 3	Allgemeiner Teil	
T 3.1	Die Absorptionsverhältnisse	63
T 3.2	Thermische Umlagerungsversuche einiger Co-C_4-cycloaddukte	64
T 3.3	Versuch zur Photoisomerisierung des MSA/CHD-(1.3) endo-Diels-Alder-Addukts (42)	65
T 4	Zusammenfassende Beobachtungen	
T 4.1	Substituenteneinfluß am Philodien	66
T 4.2	Substituenteneinfluß am Dien	
T 4.2.1	Selektivität der Doppelbindungsaddition	69

T 4.3	Zur Stereoselektivität der Adduktbildung	70
T 4.3.1	Beeinflussung der Stereoselektivität der Adduktbildung durch Variation der Versuchsbedingungen	71
T 5	Zum Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion	
T 5.1	Die thermische Diels-Alder-Reaktion	76
T 5.2	Photochemische und photosensibilisierte Reaktionen unter Bildung von Diels-Alder-Addukten	77
T 6	Zum Mechanismus der Co-C_4-cycloadditionen von Philodienen an 1.3-Diene	
T 6.1	Thermische Co-C_4-cycloadditionen	78
T 6.2	Photo-Co-C_4-cycloadditionen	79
T 7	Zur Frage des Mechanismus der photosensibilisierten Reaktion	85
T 8	Zusammenfassung der Ergebnisse	87

E	Experimenteller Teil	
E 0	Allgemeines	104
E 0.1	Belichtungsapparatur	104
E 0.2	Co^{60}-γ-Bestrahlungen	104
E 0.3	Ausgangssubstanzen	104
E 0.4	Kieselgel für Chromatographie	106
E 0.5	%-Angaben und Schmelzpunkte	107
E 0.6	Spektren	107
E 0.7	Tabellen	107
E 1	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von MSA an Diene	
E 1.1	Co-C_6-cycloaddition von MSA an Naphthalin	
E 1.1.1	Belichtung einer MSA/Naphthalin-Schmelze	108
E 1.1.2	Belichtung einer MSA/Naphthalin/BZPO-Schmelze	108
E 1.1.3	Mischkristallisat aus (14) und (15)	109
E 1.1.4	Dünnschichtchromatogramme von (14) und (15)	109
E 1.1.5	Dunkel-Schmelze MSA/Naphthalin	110
E 1.1.6	Dimethylester von (15)	110
E 1.1.7	Jodlactonisierungen (14), (15) und Mischkristall ((14) + (15))	110
E 1.1.8	Katalytische Hydrierungen (14) und (15)	110
E 1.1.9	Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/Naphthalin	110
E 1.1.9.1	Naphthalin/MSA-Schmelze	110
E 1.1.9.2	Naphthalin/MSA/BZPO in Dioxan	111

E 1.2	Photo-Co-C_6- und C_4-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cycloheptatrien (CHT)	
E 1.2.1	BZPO-sensibilisierte Addition von MSA an CHT	111
E 1.2.2	BZPO-sensibilisierte Addition von MSA an CHT	112
E 1.2.3	Quarz-UV-Belichtung von MSA in CHT	112
E 1.2.4	BZPO-sensibilisierte Dimerisation von CHT	113
E 1.2.5	Quarz-UV-Belichtung von CHT	113
E 1.2.6	Thermischer Versuch MSA/CHT	113
E 1.2.7	MSA/CHT (Dunkelversuche)	113
E 1.2.8	Herstellung des MSA/Cycloheptadien-Adduktes (25)	114
E 1.2.9	Jodlactonisierungen von (20), (22) und (25)	114
E 1.2.10	Hydrierungen von (20), (22), (23) und (25)	114
E 1.2.11	Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/CHT	114
E 1.2.11.1	MSA/CHT/BZPO in Benzol	114
E 1.2.11.2	MSA/CHT/BZPO in CHT	115
E 1.2.11.3	Co^{60}-γ-Bestrahlung von CHT	115
E 1.2.12	Photosensibilisierte Dimerisation des CHT	115
E 1.2.12.1	Belichtungsansatz zur Gewinnung des Di-CHT-Gemisches	115
E 1.2.12.2	Hydrierung des Di-CHT-Gemisches	116
E 1.2.12.3	Trennung des Di-CHT-Gemisches	116
E 1.2.12.4	Hydrierungen der Einzelkomponenten	117
E 1.4	Photo-Co-C_6-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclooctatetraen (COT)	
E 1.4.1	Belichtung von MSA und COT	118
E 1.4.2	Quarz-UV-Belichtung von MSA und COT	118

E 1.4.3	Belichtung von MSA und COT in Aceton mit Bengal Rosa	118
E 1.4.4	Käfigverbindung (40) aus dem COT/MSA-Addukt (37)	119
E 1.4.5	MSA und COT (Dunkelversuch)	119
E 1.4.6	MSA/COT in Aceton (Dunkelversuch)	119
E 1.4.7	Thermischer Versuch MSA/COT	119
E 1.4.8	Jodlactonisierung von (37)	120
E 1.4.9	Co^{60}-γ-Bestrahlungen COT/MSA	120
E 1.4.9.1	COT/MSA/BZPO in Benzol	120
E 1.4.9.2	COT/MSA (Dunkelversuch)	
E 1.5	Photo-Co-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclohexadien-(1.3) (CHD-(1.3) und Cyclopentadien (CPD)	
E 1.5.1	Belichtung CHD-(1.3)/MSA/BZPO	120
E 1.5.2	Dunkelversuch	121
E 1.5.3	Thermischer Versuch CHD-(1.3)/MSA	121
E 1.5.4	Versuch der Photoisomerisierung von (42)	122
E 1.5.5	Hydrierung von (45) und (42)	122
E 1.5.6	Belichtung CPD/MSA bei -80°C	122
E 1.5.7	Dunkelversuch	123
E 1.5.8	Thermischer Versuch MSA/CPD	123
E 1.5.9	Jodlactontitrationen nach H. Stockmann	123
E 1.5.10	Hydrierungen der Addukte	125
E 1.5.11	Photo-Co-C_4-cycloaddition von MSA an Cyclohexen	125
E 1.5.11.1	Belichtung von Cyclohexen/MSA	125
E 1.5.11.2	Veresterung von (47)	125
E 1.5.11.3	Veresterung des Gemisches von (49), (53) und (52)	126
E 1.5.11.4	Anhydridisierung von (47)	126

E 2	Photosensibilisierte und photochemische Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von DMSA an Diene	
E 2.1	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an CHD-(1.3)	
E 2.1.1	Belichtung DMSA/CHD-(1.3)/BZPO	126
E 2.1.2	Isolierung von (54) und (55) durch Trennung des Gemisches	127
E 2.1.3	Bestimmung des Umsatzes zu (54), (55), (56) und (57)	128
E 2.1.4	Belichtung DMSA/CHD-(1.3) (ohne BZPO)	128
E 2.1.5	Belichtung DMSA/CHD-(1.3) mit Quarz-UV	129
E 2.1.6	Dunkelversuch DMSA/CHD-(1.3)	129
E 2.1.7	Thermischer Versuch DMSA/CHD-(1.3)	129
E 2.1.8	Thermischer Versuch nach K.Ziegler, G.O. Schenck und E.W.Krockow	129
E 2.1.9	Adduktsäure von (56)	130
E 2.1.10	Dimethylester von (57)	130
E 2.2	Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von DMSA an CHD-(1.4)	
E 2.2.1	Belichtung DMSA/CHD-(1.4)/BZPO	130
E 2.2.2	Dimethylester von (70)	131
E 2.2.3	Anhydridisierung von (70)	131
E 2.2.4	Hydrierung von (69), (71) und (73)	132
E 2.3	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an α-Phellandren	
E 2.3.1	Belichtung DMSA/BZPO/α-Phellandren	132
E 2.3.2	Dunkelversuch DMSA/α-Phellandren	132
E 2.3.3	Thermischer Versuch DMSA/α-Phellandren	133
E 2.3.4	Dilacton von (77)	133
E 2.3.5	Hydrierungen von (75), (76) und (77)	133

E 2.3.6	Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems α-Phellandren/DMSA	133
E 2.4	Photosensibilisierte Co-C_4-cyclo-addition von DMSA an α-Terpinen	
E 2.4.1	Belichtung DMSA/BZPO/α-Terpinen	134
E 2.4.2	Gewinnung von (81)	134
E 2.4.3	Gewinnung von (82)	135
E 2.4.4	Umsatz zu (81) und (82)	135
E 2.4.5	Dunkelversuch DMSA/α-Terpinen	135
E 2.4.6	Thermischer Versuch DMSA/ α-Terpinen	135
E 2.4.7	Hydrierung von (81) und (84)	136
E 2.4.8	Co^{60}-γ-Bestrahlung des Systems DMSA/ -Terpinen	136
E 2.5	Photosensibilisierte Co-C_4-cyclo-addition von DMSA an α-Pyronen	
E 2.5.1	Belichtung DMSA/BZPO/α-Pyronen	136
E 2.5.2	Dunkelversuch DMSA/α-Pyronen	137
E 2.5.3	Thermischer Versuch DMSA/α-Pyronen	137
E 2.5.4	Hydrierungen von (83)	137
E 2.5.5	Co^{60}-γ-Bestrahlung α-Pyronen/DMSA	137
E 2.6	Photosensibilisierte Co-C_4-cyclo-addition von DMSA an ß-Pyronen	
E 2.6.1	Belichtung DMSA/BZPO/ß-Pyronen	137
E 2.6.2	Thermischer Versuch DMSA/ß-Pyronen	138
E 2.6.3	Hydrierung von (85)	138
E 2.6.4	Co^{60}-γ-Bestrahlung des Systems DMSA/ß-Pyronen	138
E 2.7	Photosensibilisierte Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an CPD	
E 2.7.1	Belichtung DMSA/CPD	139
E 2.7.2	Belichtung DMSA/CPD in Acetonitril	139
E 2.7.3	Belichtung DMSA/CPD in Aceton	140

E 2.7.4	Belichtung DMSA/CPD in Dioxan	140
E 2.7.5	Belichtung von DMSA/CPD in Dioxan durch Rappoldtfilter	141
E 2.7.6	DMSA/CPD-Dunkelversuch	141
E 2.7.7	Thermischer Versuch DMSA/CPD	141
E 2.7.8	Jodlactonisierung von (86), (87) und (85)	141
E 2.7.9	Hydrierung von (86), (87) und (85)	141
E 2.8	Photosensibilisierte Co-C_4-cyclo-addition von DMSA an Isopren	
E 2.8.1	Belichtung DMSA/BZPO/Isopren	142
E 2.8.2	Thermischer Versuch DMSA/Isopren	142
E 2.8.3	Dunkelversuch Isopren/DMSA	142
E 2.8.4	Jodlactontitration von (92) und (93)	142
E 2.8.5	Jodlactontitrationen der DMSA/Dien-Addukte	143
E 2.8.6	Hydrierungen der DMSA/Dien-Addukte	143
E 3	Allgemeiner Teil	
E 3.1	Die Absorptionsverhältnisse	144
E 3.2	Thermischer Umlagerungsversuch einiger Co-C_4-cycloaddukte	145
E 3.3	Versuch zur Photoisomerisierung des MSA/CHD-(1.3) endo-Diels-Alder-Addukts	145
E 4	Zusammenfassende Beobachtungen	145
E 4.3.1	Beeinflussung der Stereoselektivität der Adduktbildung durch Variation der Versuchsbedingungen	145

Verzeichnis der Tabellen

1	NMR-Signale der Naphthalin/MSA-Addukte	11
2	Co-C_4- und C_6-cycloaddition von MSA an CHT	15
3	NMR-Signale der CHT/MSA-Addukte	17
4	γ-Bestrahlungen des CHT/MSA-Systems und des CHT	19
5	Physikalische Daten der CHT-Dimeren	21
6	NMR-Spektren der CHT-Dimeren	22
7	NMR-Signale von (37) und (40)	29
8	Co-C_6-cycloadditionen von MSA an CHD-(1.3)	32
9	Co-C_6-cycloadditionen von MSA an CPD	32
10	NMR-Signale von (42) und (45)	33
11	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an CHD-(1.3)	40
12	NMR-Signale der DMSA/CHD-(1.3)-Addukte	43
13	Co-Cycloadditionen von DMSA an α-Phellandren	47
14	NMR-Signale der DMSA/α-Phellandren-Addukte	49
15	Photosensibilisierte Co-C_4-cycloadditionen von DMSA an α-Terpinen	51
16	NMR-Signale der DMSA/α-Terpinen-Addukte	52
17	NMR-Signale der Co-C_4-cycloaddukte von DMSA an α- und ß-Pyronen	56
18	Photo-Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von DMSA an CPD	57
19	NMR-Signale der Co-C_4- und C_6-cycloaddukte von DMSA an CPD	59
20	NMR-Signale der DMSA/Isopren-Addukte	61

21	Versuche zur thermischen Umlagerung einiger Co-C_4-cycloaddukte	64
22	Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung im System CPD/DMSA	72
23	Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung im System DMSA/CHD-(1.3)	73
24	Sensibilisatorabhängigkeit der Produktbildung im System DMSA/CPD	73
25	Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung im System DMSA/CPD	74
26	Einfluß von Naphthalin auf die Produktbildung im System DMSA/CPD	75
27	Einstrahlung in das System DMSA/CPD durch Rappoldt-Filter [57] im Vergleich zur Einstrahlung durch Solidexglas	75
28	Photo-Co-C_6- und C_4-cycloaddukte von MSA und DMSA an Diene	88
29	Jodlactontitration der MSA/Dien-Addukte	124
30	Hydrierung der MSA/Dien-Addukte	124
31	Jodlactontitrationen nach H.Stockmann [85]	143
32	Hydrierungen der DMSA/Dien-Addukte	144

Allgemeine Hinweise:

Abbildungen, Tabellen und Strukturformeln - arabische Ziffern in Klammern - sind fortlaufend numeriert. - Ein Verzeichnis der Tabellen findet sich am Schluß des Inhaltsverzeichnisses.

Die Literaturhinweise - Bezifferung in eckigen Klammern - sind am Schluß des Theoretischen Teils in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt.

Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche wurden in der durch die Abhandlung im theoretischen Teil vorgesehenen Reihenfolge geordnet. (Siehe dazu auch das Inhaltsverzeichnis zum experimentellen Teil.)

Die %-Angaben beziehen sich - falls nicht anders vermerkt - auf % Umsatz des eingesetzten Philodiens zu Addukt.

21	Versuche zur thermischen Umlagerung einiger Co-C_4-cycloaddukte	64
22	Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung im System CPD/DMSA	72
23	Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung im System DMSA/CHD-(1.3)	73
24	Sensibilisatorabhängigkeit der Produktbildung im System DMSA/CPD	73
25	Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung im System DMSA/CPD	74
26	Einfluß von Naphthalin auf die Produktbildung im System DMSA/CPD	75
27	Einstrahlung in das System DMSA/CPD durch Rappoldt-Filter [57] im Vergleich zur Einstrahlung durch Solidexglas	75
28	Photo-Co-C_6- und C_4-cycloaddukte von MSA und DMSA an Diene	88
29	Jodlactontitration der MSA/Dien-Addukte	124
30	Hydrierung der MSA/Dien-Addukte	124
31	Jodlactontitrationen nach H.Stockmann [85]	143
32	Hydrierungen der DMSA/Dien-Addukte	144

Allgemeine Hinweise:

Abbildungen, Tabellen und Strukturformeln - arabische Ziffern in Klammern - sind fortlaufend numeriert. - Ein Verzeichnis der Tabellen findet sich am Schluß des Inhaltsverzeichnisses.

Die Literaturhinweise - Bezifferung in eckigen Klammern - sind am Schluß des Theoretischen Teils in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt.

Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche wurden in der durch die Abhandlung im theoretischen Teil vorgesehenen Reihenfolge geordnet. (Siehe dazu auch das Inhaltsverzeichnis zum experimentellen Teil.)

Die %-Angaben beziehen sich - falls nicht anders vermerkt - auf % Umsatz des eingesetzten Philodiens zu Addukt.

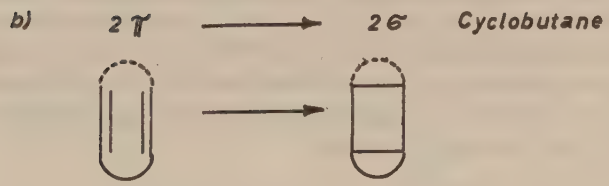
T Theoretischer Teil

T 0 Einleitung

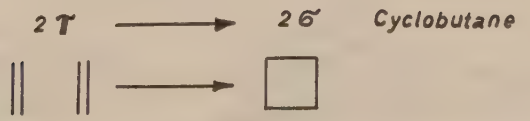
T 0.1 C_4-Cyclomerisationen

C_4-Cyclomerisationen lassen sich systematisch aufgliedern in:

I. C_4-Cycloisomerisierungen



II. C_4-Cycloadditionen



C_4-Cycloadditionen zerfallen in: Co-C_4-cycloadditionen (verschiedene Reaktionspartner A + B) und Homo-C_4-cycloadditionen (gleiche Reaktionspartner A + A).

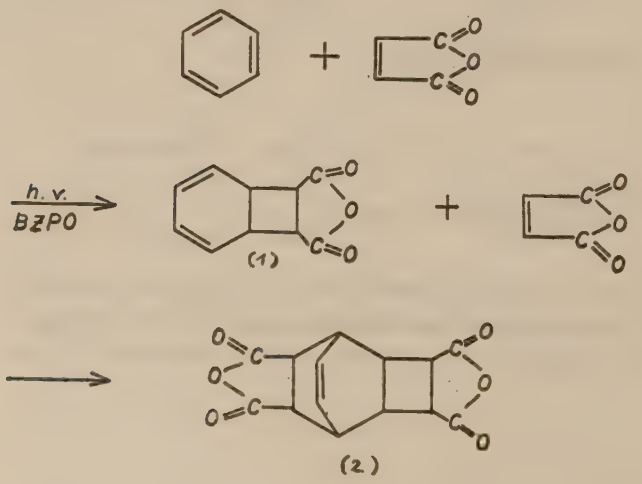
T 0.1.1 Literaturübersicht der Photo-C_4-cycloaddition

T 0.1.1.1 Photo-Homo-C_4-cycloadditionen (A + A)

Seit langer Zeit bekannt sind die Homo-C_4-cycloadditionen von Cumarin [20] [29] [83] [14] und Zimtsäure [86]. Dazu zählen auch die in letzter Zeit im Arbeitskreis von G.O. Schenck aufgefundenen photosensibilisierten Dimerisationen[63] des Maleinsäureanhydrids und dessen Derivaten zu Cyclobutantetracarbonsäuredianhydriden [65] sowie die des Indens [46] und Cumarins [71] zu Cyclobutadiinden und Cyclobutadicumarin.

T 0.1.1.2 Photo-Co-C_4-cycloadditionen (A + B)

G.O. Schenck und R.Steinmetz[64] fanden, daß die Photosynthese des 2:1-Addukts (2) von Maleinsäureanhydrid an Benzol [10] durch Benzophenon sensibilisiert werden kann. Die erste Stufe bei der Bildung dieses Addukts soll ein durch Photo-Co-C_4-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Benzol gebildetes Co-C_4-Cycloaddukt (1) sein:



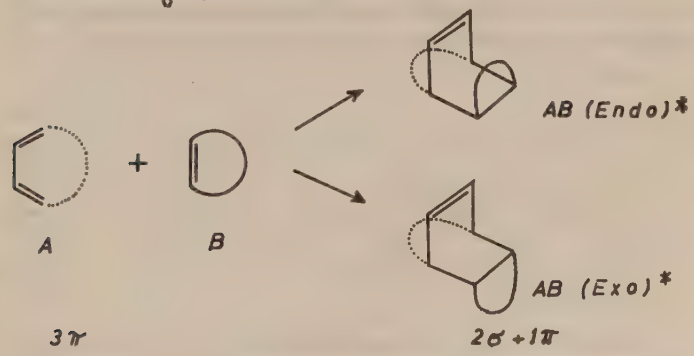
G.O. Schenck und G. Pfundt [55] [82] fanden die photochemische Co-C_4-cycloaddition von Chloranil an Acenaphthylen, Stilben und Styrol.

Diese Befunde gaben Anlaß zu einer systematischen Untersuchung der präparativen Möglichkeiten solcher Photo-Co-C_4-cycloadditionen im Arbeitskreis von G.O. Schenck[63] . So konnten in der Folgezeit zahlreiche Beispiele bei der Anlagerung von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Furan [65] , Thiophen [63] sowie an substituierte Äthylene [66] erhalten werden.

Alle aufgeführten C_4-Cyclomerisationen ließen sich photosensibilisieren. Als Sensibilisatoren eigneten sich besonders aromatische Aldehyde, Ketone, Chinone und chinoide Farbstoffe.

T 0.2 C_6-Cycloadditionen (Diensynthesen)

Die nächste Gruppe von Cyclomerisationen umfaßt die von O. Diels und K. Alder [1] systematisch untersuchten C_6-Cycloadditionen:



*) Der ungestrichelte Halbkreis soll den Anhydridring (z.B. des Maleinsäureanhydrids) darstellen. Nach K. Alder u. G. Stein [5] : Endo = Doppelbindung (aus Diels-Alder-Reaktion) und Anhydridring benachbart, Exo = Doppelbindung und Anhydridring nicht benachbart.

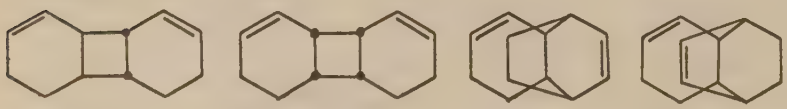
Auch hier sind Homo- (A + A) und Co-Cycloadditionen (A + B) bekannt.

T 0.2.1 Literaturübersicht der Photo-C_6-cyclo-addition

T 0.2.1.1 Photo-Homo-C_6-cycloadditionen

Hier sind die im Arbeitskreis von G.O. Schenck [47] [69] und dem von G.S. Hammond [35] [34] [37] untersuchten photosensibilisierten Homo-C_6-cycloadditionen von Dienen zu nennen, welche neben deren Homo-C_4-cycloadditionen ablaufen.

So untersuchten G.O. Schenck et al [47] [69] eingehend die photo- und strahlenchemische Dimerisation des Cyclohexadien-(1.3). Dabei konnte neben den verschiedenartig verknüpften anti-(3) und syn-C_4-Dimeren (4) das exo-Diels-Alder-Dimere (5) erhalten werden (3). (4) und (5) bildeten sich bei Einstrahlung unterhalb $30{,}3 \cdot 10^3$ cm^{-1} mit und ohne Sensibilisator. Die Zusammensetzung des Dimerengemisches war unabhängig von der Natur des Sensibilisators.

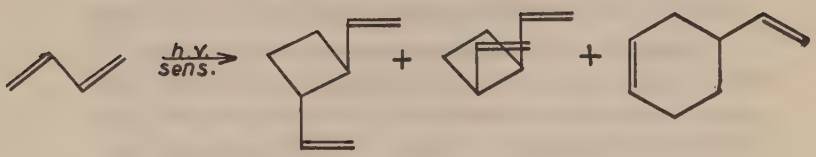


(3) (4) (5) (6)

(3) geht bei 220°C thermisch einheitlich in das endo-Diels-Alder-Dimere (5), (4) bereits bei 175°C in das exo-Diels-Alder-Dimere (6) über.

G.S. Hammond und Mitarbeiter [37] fanden bei der mit Benzophenon sensibilisierten Dimerisation des

Butadiens die Photodimeren (7), (8) und (9):



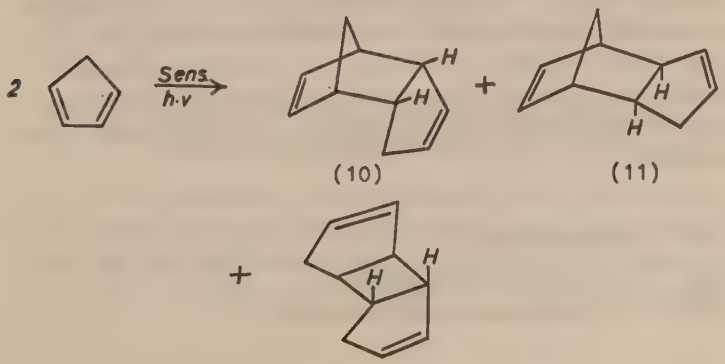
(7) (8) (9)

Die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches ((7), (8) und (9)) zeigte eine starke Abhängigkeit von der Natur des Sensibilisators:

für Acetophenon: (7) (14%), (8) (82%) und (9) (4%)
für Benzil : (7) (8%) , (8) (49%) und (9) (43%)

Bei Verwendung von Isopren [17] wurden als Folge der 2-Methylgruppe sieben von 10 möglichen Photodimeren erhalten; die prozentuale Zusammensetzung ist ebenfalls abhängig von der Natur des Sensibilisators.

Bei Verwendung eines cyclischen Diens wie des Cyclopentadiens, fanden G.O. Schenck und S.-P. Mannsfeld [81] ,sowie G.S. Hammond und Mitarbeiter [37] 3 Dimerisationsprodukte (10), (11) und (12) im Verhältnis 1:1:1. Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Natur des Sensibilisators.



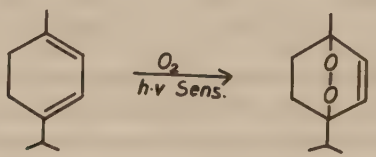
(10) (11)

(12)

T 0.2.1.2 Photo-Co-C_6-cycloadditionen

J.P. Simons [84] beobachtete eine photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an Anthracen.

Wegen ihrer Artverwandtschaft sei an dieser Stelle auch die von A. Windaus und J. Brunken [94] aufgefundene photosensibilisierte Addition von Sauerstoff an Ergosterin erwähnt. Die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion wurde in der Folgezeit [77] [78] [67] durch systematische Untersuchungen von G.O. Schenck und Mitarbeitern erkannt. Als Beispiel sei die Askaridolsynthese [76] angeführt:



(13)

T 0.3 Problemstellung

Auf Grund der zahlreichen oben genannten Untersuchungen im Arbeitskreis von G.O.Schenck [64] [65] [66] [47] [38] war die Fähigkeit des Maleinsäureanhydrids und seiner Derivate speziell des Dimethylmaleinsäureanhydrids zu Co-C_4-cycloadditionen mit Olefinen bekannt. Meine Aufgabe war es, die photochemische und photosensibilisierte Co-Cycloaddition dieser beiden Philodiene auf potentielle 1.3-Diensysteme auszudehnen.

T 0.4 Abkürzungen

MSA = Maleinsäureanhydrid

DMSA = Dimethylmaleinsäureanhydrid

CHT = Cycloheptatrien
BZPO = Benzophenon
COT = Cyclooctatetraen
CHD-(1.3) = Cyclohexadien-(1.3)
CHD-(1.4) = Cyclohexadien-(1.4)
CPD = Cyclopentadien

T 1 Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von MSA an Diene

T 1.1 Co-C_6-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Naphthalin [72]

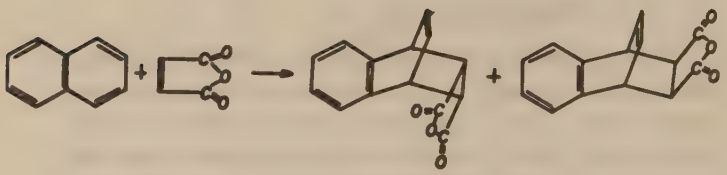
T 1.1.1 Vorausbetrachtung

MSA bildet mit Anthracen ein Photo-Co-C_6-cycloaddukt, mit Benzol primär ein Photo-Co-C_4-cycloaddukt. ((1) (T 0.1.1.2)) Es war zu klären, ob Naphthalin hier eine Mittelstellung einnimmt, oder ob es als guter Fluoreszenslöscher [56] und Inhibitor von Photoreaktionen (z.B. des BZPO [51]) keine Photoaddition eingeht. S.-P. Mannsfeld hatte in Vorarbeiten bei der mit BZPO photosensibilisierten Reaktion von MSA und Naphthalin ein neues Photoprodukt vom Schmp. 179-81°C gefunden. Dies war zu prüfen und die Struktur der neuen Verbindung aufzuklären.

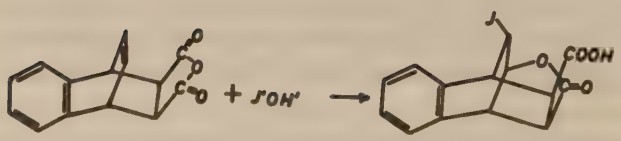
T 1.1.2 In der Literatur beschriebene thermische Co-C_6-cycloadditionen von MSA an Naphthalin

M.C. Kloetzel und H.L. Herzog [44] erhielten aus Naphthalin und einem 30-fachen molaren Überschuß von MSA bei 100°C, weniger als 1% Umsatz des Naphthalin zu 1:1-Addukten. K. Takeda und K.Kitahonoky [88]

arbeiteten bei 220°C und fanden ein bei 159-60°C und ein bei 138-39°C schmelzendes 1:1-Addukt, ohne deren Struktur aufzuklären. W. Jones, H. Mangold und H. Plieninger [40] erzielten bei 100°C und 10.000 Atm. Umsätze bis 78% des Naphthalin unter Bildung zweier 1:1-Addukte, welche mit den von K. Takeda und K. Kitahonoky beschriebenen schmelzpunktsgleich waren. Dem 1:1-Addukt A (Schmp. 161°C) ordneten sie die exo-Struktur (14), dem Addukt B (Schmp. 138-39°C) auf Grund der Titration mit Jodlauge nach H. Stockmann [85] (50% Endo-Form) und Isolierung der gebildeten Jodlactonsäure (16) (12% Ausb.d.Th.) die endo-Struktur (15) zu.



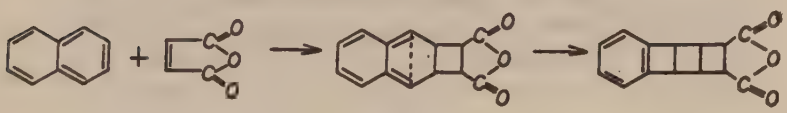
(14) (15)



(15) (16)

Da B gegenüber A (nur Spuren) in großen Mengen erhalten werden konnte, kamen sie zu dem Schluß, daß fast ausschließlich die endo-Form unter diesen Bedingungen gebildet wird.

S.-P. Mannsfeld [47] belichtete Schmelzen von MSA und Naphthalin bei 75°C durch Quarz mit und ohne BZPO und erhielt bei der chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel außer den bekannten Addukten A und B ein neues Addukt C vom Schmp. 179-81°C, welches er als Photoaddukt ansah, und für welches er zunächst in Analogie zu dem von G.O. Schenck und R. Steinmetz [64] beschriebenen Addukt von MSA an Benzol (2) die Struktur (17) annahm:



(17)

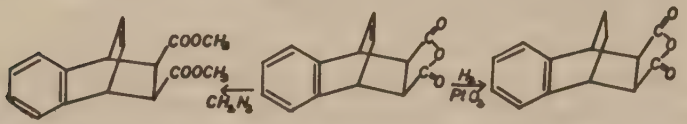
T 1.1.3 Eigene Versuche und Struktur der Addukte

Die von S.-P. Mannsfeld begonnenen Versuche [47] wurden von mir unter gleichen Bedingungen wiederholt. Dabei erhielt ich ebenfalls A, B und C in wechselnder Zusammensetzung. Ein überraschender Aufschluß über die Konstitution und Bildung der Addukte ergab sich nun aus der Chromatographie von B. Dabei erhielt ich teilweise das Isomere A. Eine Isomerisierung von B zu A schien mir mit den bisher getroffenen Zuordnungen für B (als (15)) und A (als (14)) nicht vereinbar.

Die weitere Untersuchung ergab, daß das Addukt C durch Jodlauge [85] in 94% Ausbeute in die bekannte [40] Jodlactonsäure (16) umgewandelt werden konnte. Hierdurch konnte die bei den Belichtungsversuchen entdeckte Verbindung C nur die Formel (15) des endo-Diels-Alder-Addukts besitzen.

Daß es sich nun bei (15) um eine einheitliche Sub-

stanz handelt, beweist auch das Dünnschichtchromatogramm, in welchem ein einzelner, scharfer Fleck nach Entwicklung mit Kaliumpermanganatlösung erhalten wurde. (15) ist durch Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (18), Schmp. 210-11°C, hydrierbar, dessen UV-Spektrum Tetralinverwandtschaft zeigt. Mit Diazomethan konnte ich (15) in den Dimethylester (19) vom Schmp. 70-71°C überführen.



(19) (15) (18)

Mit der Aufklärung des Addukts C als (15) war die frühere Zuordnung für B hinfällig geworden. Ich untersuchte nun die thermische Umsetzung von Naphthalin und einem 30-fachen molaren Überschuß an MSA, indem ich chromatographisch aufarbeitete. Dabei fand ich, daß bereits bei 75°C in 24 Stdn. 5,6% des eingesetzten Naphthalins umgesetzt wurde. Überraschenderweise trat nun das von S.-P. Mannsfeld als Photoaddukt angesehene C genauso neben A und B auf, wie bei den Belichtungsversuchen. Führte ich die Aufarbeitung wie die früheren Autoren nur durch Kristallisation durch, so faßte ich jedoch ebenfalls nur A und B.

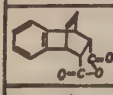
Die bisher als endo-Addukt (15) angesehene Verbindung B erwies sich im weiteren als Mischkristall von A und C ((14) und (15)), welcher sich auch durch Zusammenkristallisieren von (14) und (15) "synthetisieren" ließ. B konnte ich bisher durch keine Kristallisationsoperation in A und C trennen. Dieses gelang jedoch präparativ chromatographisch an Kieselgel. Das IR-Spektrum von B in Schwefelkohlenstoff setzt

sich additiv aus den Spektren von A und C ((14) und (15)) zusammen. Die Molgewichtsbestimmung des Mischkristalls in Benzol ergab 225 (ber. 226,2). Die Titration nach H. Stockmann ergab 52,5 und 53,1% Gehalt an endo-Form. Das Dünnschichtchromatogramm von B ergab nach Entwicklung mit Kaliumpermanganatlösung zwei getrennte scharfe Flecken, deren Rf.-Werte mit denen von (14) und (15) identisch waren.

A verbrauchte bei der Jodlactontitration kein Jod. (Endo-Form ausgeschlossen) und ließ sich unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (14) H_2 hydrieren. Sein UV-Spektrum ist von dem von (18) kaum zu unterscheiden. A kommt somit die Struktur des exo-Diels-Alder-Addukts (14) zu.

Die für beide Addukte getroffenen Zuordnungen sind in Übereinstimmung mit den in Tab. 1 (T 1.1.3) zusammengestellten Protonensignalen der NMR-Spektren. Schließlich führte die Hydrierung des Mischkristalls B zu einem Gemisch, welches sich chromatographisch glatt in gleiche Mengen (14) H_2 und (18) trennen ließ.

Tabelle 1 (T1.1.3) NMR-Signale der Naphthalin/MSA-Addukte

Formel	Äthylenprot. ppm*	tert. Prot. ppm	Methylenprot. ppm
 (14)(A)	6,55-6,75 (2)** A_2B_2	4,30-4,60 (2) 3,25-3,45 (2)	-
(15)(C)	6,40-6,80 (2) A_2B_2	4,35-4,65 (2) 3,15-3,35 (2)	-
(14)+(15) (B)	6,45-6,80 (2)	4,85-4,40 (2) 3,25-3,50 (2)	-
(18)	-	3,50-3,70 (2) 3,10-3,20 (2)	1,15-2,10 (4)
(14)H_2	-	3,45-3,65 (2) 3,20-3,35 (2)	1,40-2,05 (4)

* TMS = 0
** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 1.1.3.1 Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/Naphthalin

Auch die von mir im Anschluß an die Photoversuche durchgeführten Co^{60}-γ-Bestrahlungen im Innenfeld unserer Co^{60}-Quelle, bei welchen eine MSA/Naphthalin-Schmelze (70°C) verwendet wurde, lieferte nach 72 Stdn. keine neuen strahlenchemisch entstandenen Addukte. 4,4% des eingesetzten Naphthalins wurden, wie der entsprechende Versuch ohne Bestrahlung zeigte, rein thermisch zu gleichen Mengen (14) und (15) umgesetzt. Bei Co^{60}-γ-Bestrahlungen unter Zusatz von BZPO in Dioxan bei 20°C im Außenfeld der Co^{60}-Quelle erhielt ich kein Addukt.

T 1.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Es gibt also kein MSA-Naphthalin-Photoaddukt vom Schmp. 179-81°C. Diese Substanz ist vielmehr das reine endo-MSA-Naphthalin-Addukt (15), welches bisher von allen Autoren übersehen wurde. Die belichtete Schmelze bringt mit und ohne BZPO den gleichen Umsatz wie die Dunkelschmelze. Dabei werden annähernd gleiche Mengen (14) und (15) erhalten. Die Diels-Alder-Reaktion von MSA mit Naphthalin wird mit den uns derzeit zur Verfügung stehenden Einstrahlungsdichten photochemisch und strahlenchemisch mit und ohne Sensibilisator nicht nachweisbar beschleunigt. Co-C_4-cycloaddukte wurden nicht isoliert.

Die charakteristische gelbe Farbe des MSA/Naphthalin-Gemisches ist auf einen spektroskopisch nachweisbaren Molekülkomplex +) zwischen MSA und Naphthalin zu-

+) L.J.Andrews und R.M. Keefer [9] haben ähnliche Komplexe zwischen MSA und Aromaten (Benzol, Toluol usw.) beschrieben und verwenden die Bezeichnung "charge-transfer"-Komplex.

rückzuführen. Offenbar kann die optische Anregung solcher Molekülkomplexe keine Photo-Diels-Alder-Reaktion bewirken. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Photo-Co-cycloadditionen von MSA an Benzol gemacht [64].

Die Photodehydrierung von Dioxan durch angeregtes BZPO wird ebenso wie die Photoaddition von BZPO an Dioxan [69a] sowohl durch MSA als auch durch Naphthalin inhibiert, während bei der durch BZPO photosensibilisierten Dimerisation des Indens und Cumarins [65] [66] [70] [71] eine Inhibitorwirkung des Naphthalins [51] praktisch nicht in Erscheinung tritt.

Nachdem die vorliegenden Ergebnisse [72] an die "Chemischen Berichte" eingereicht waren, erschien eine Arbeit der japan. Autoren K. Kitahonoky, M. Sugiura, Y. Takano [89] über die Struktur der Naphthalin-MSA-Addukte. Die Autoren kommen auf anderem Wege zu einer Strukturzuordnung, welche mit der meinigen übereinstimmt.

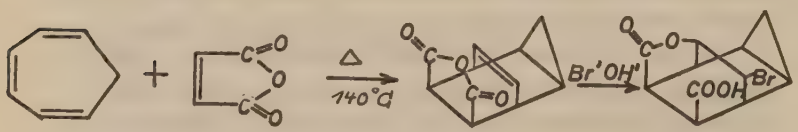
T 1.2 Photo-Co-C_6- und C_4-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cycloheptatrien (CHT)

T 1.2.1 Vorausbetrachtung

Die photochemische Diels-Alder-Reaktion von CHT mit MSA war wegen der bei der thermischen Reaktion auftretenden Cycloisomerisierung [2] zum Norcaradiensystem von besonderem Interesse. Über die photochemische Bildung des von K. Alder und G. Jakobs [2] beschriebenen MSA/CHT-1:1-Addukts war aus unserem Arbeitskreis bereits kurz [73] [74] auf Grund der Versuche von S.P. Mannsfeld [47] berichtet worden.

T 1.2.2 Literaturarbeiten über die Co-Cycloaddition von MSA an CHT

E.P. Kohler und Mitarbeiter [45] erhielten durch Kochen von MSA und CHT in Xylol ein 1:1-Addukt (20) vom Schmp. 102-04°C in 82% Ausb.d.Th. K. Alder und G. Jakobs [2] konnten durch Abbau zeigen, daß (20) einen Cyclopropanring enthält und somit ein Norcaradienderivat darstellt. Aus dem Befund, daß (20) eine Bromlactonsäure (21) bildet, für welche die Autoren die Struktur (21) annehmen, teilten sie (20) endo-Struktur zu. Die Beweiskraft dieser Umsetzung ist wegen der Möglichkeit von Wagner-Meerwein-Umlagerungen [95] umstritten.



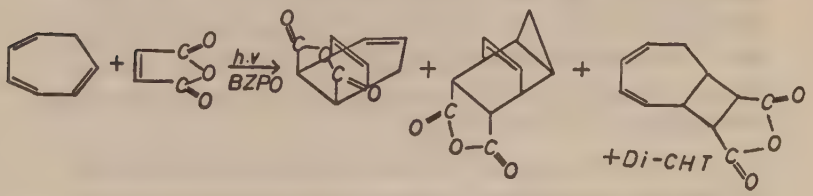
CHT (20)+) (21)?

T 1.2.3 Eigene Arbeiten

Ich belichtete jeweils $4{,}2 \cdot 10^{-1}$ molare Lösungen von MSA in CHT mit Quarz-UV oder durch Solidex-Glas (lichtdurchlässig ab $37 \cdot 10^{3} cm^{-1}$) in Gegenwart von BZPO als Photosensibilisator. Nach Abziehen des nicht umgesetzten CHT arbeitete ich chromatographisch auf. Bei dem zur Kontrolle durchgeführten Dunkelversuch erhielt ich bei 8°C 19% Umsatz des eingesetzten MSA zu (20). Die Belichtung mit Quarz-UV brachte eine Steige-

+) Die von K.Alder und G.Jakobs [2] zugeordnete endo-Stellung des Anhydridrings zur Doppelbindung in (20) auf Grund der Bromlactonsäurebildung (21) konnte ich nach der Jodlactonisierungsmethode von H.Stockmann [85] nicht bestätigen (T 1.2.4).

rung der Bildung von (20) um 8,2%. Außerdem isolierte ich dabei in geringer Menge ein Mischpolymeres von MSA und CHT (Tab. 2) (T 1.2.3). Belichtete ich jedoch in Gegenwart von BZPO so konnte ich neben (20), dessen Umsatz (bzg. auf MSA) gegenüber dem Blindwert um 11,7% gestiegen war, zwei neue 1:1-Addukte (22) Schmp. 138-39°C und (23) Schmp. 86°C isolieren. Außerdem erhielt ich im Gegensatz zu den Quarz-UV-Versuchen dimeres CHT sowie 1:1-Copolymere von MSA und CHT:



CHT (22) (20) (23)

Die Quantenausbeuten können durch Vergleich mit der Photoreduktion des BZPO [51] abgeschätzt werden, sie liegen in allen Fällen unter 0,1.

Tabelle 2 (T1.2.3) Co-C4- und C6-cycloaddition von MSA an CHT

Versuch	CHT $4{,}2\cdot10^{-1}$ Mol/l MSA (ccm)	BZPO (g)	Temp. °C	Reaktionszeit (Stdn.)	(20) (%)•	(22) (%)•	(23) (%)•	Di-CHT (%)••
Dunkelversuch	150	-	8°	26	19	-	-	-
Belichtg. λ>270mμ	150	2	8°	26	31,8	2,7	1,7	1,3
"	360	5	12°	120	39,7	5,9	1,4	2,2
Belichtg. Quarz-UV	150	-	8°	26	28,5	-	-	-

• % Umsatz bzg. auf einges. MSA
•• % Umsatz bzg. auf einges. CHT

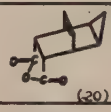
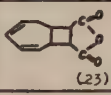
T 1.2.4 Zur Struktur der neuen Addukte
(Abb. 1) (T 1.2.4)

(22) weist im Vinylbereich des NMR-Spektrums ein 4 Protonen entsprechendes Multiplett auf. Bei der katalytischen Hydrierung unter Normaldruck nimmt (22) 2 Mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt (24) vom Schmp. 156-57°C ist nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit dem Hydrierungsprodukt des aus Cycloheptadien-(1.3) und MSA gewonnenen Diels-Alder-Addukts (25) dem K. Alder und H. Mölls [3] endo-Form zuordnen. Diese Struktur von (25) konnte ich durch Jodlactontitration [85] und Isolierung des Oxyjoddicarbonsäureanhydrids (26) bestätigen.

Nach der gleichen Methode titrierte ich (22) und fand einen Jodverbrauch entsprechend 97-98% endo-Form; aus der Titrierlösung isolierte ich die Jodlactonsäure (27) in 70% Ausb.d.Th. (22) kommt somit die Struktur eines Bicyclo[3.2.2]nonadien-(2.8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid zu. Ein analoges CHT-Derivat konnte bei der Diels-Alder-Reaktion von Acrolein und CHT isoliert werden [52] .

(23) nimmt bei der katalytischen Hydrierung unter Normaldruck 2 Mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt (28) vom Schmp. 87-88°C ist nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum nicht identisch mit (24). Das UV-Spektrum von (23) zeigt ein Maximum bei $39 \cdot 10^3 cm^{-1}$ von $\varepsilon max = 5,7 \cdot 10^3$ (vgl. Cycloheptadien [54] $\nu max = 40,3 \cdot 10^3 cm^{-1}$; $\varepsilon max = 7,4 \cdot 10^3$). Das NMR-Spektrum von (23) weist im Bereich der Vinylprotonen ein 4 Protonen entsprechendes Multiplett auf. Nach diesen Befunden kommt (23) die Struktur eines Bicyclo[5.2.0]nonadien-(2.4)-dicarbonsäure-(8.9)-anhydrides zu. Die Protonensignale der NMR-Spektren finden sich in Tab. 3 (T.1.2.4).

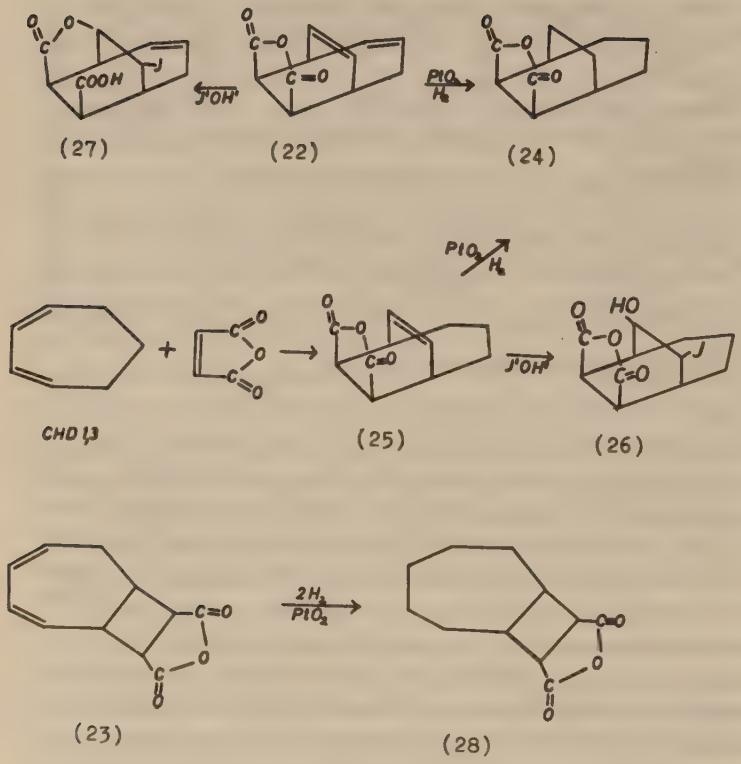
Tabelle 3 (T1.2.4) NMR-Signale der CHT/MSA-Addukte

Formel	Äthylenprot. ppm *	tert. Prot. ppm	Methylenprot. ppm	Cyclopropanprot. ppm
 (20)	5,82-6,02 (2)**	3,20-3,68 (4)		1,90-1,35 (2) 0,20-0,60 (2)
(22)	5,20-6,72 (4)	2,85-3,96 (4)	2,30-2,75 (2)	
 (23)	5,58-6,45 (4)	3,60-3,75 (2) 3,00-3,47 (2)	2,02-2,28 (2)	

* TMS = 0
** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

Als ich die von K. Alder und G. Jakobs [2] (20) zugeordnete endo-Struktur durch Jodlactontitration bestätigen wollte, bemerkte ich zu meiner Überraschung, daß kein Jodverbrauch stattfand. Die Aufnahme des NMR-Spektrums zeigte, daß die zwei Vinylprotonen zu einem Quadruplett aufspalten, während ich bei der endo-Verbindung des Naphthalins verwaschene Multipletts beobachtet hatte. Das gleiche fand S.-P. Mannsfeld [47] beim endo-Dicyclohexadien. (20) löste sich leicht in 2n Natronlauge, während (22), dem nach obigen Befunden endo-Form zukommt, erst nach 2 stündigem Kochen in 2n Natronlauge löslich ist. Die gleichen Verhältnisse hatte ich bei den exo/endo-isomeren Addukten von MSA an Naphthalin gefunden. Ich komme somit zu dem Schluß, daß (20), im Gegensatz zur bisherigen endo-Zuordnung, exo-Struktur zukommt.

Abbildung 1 (T 1.2.4)



T 1.2.5 Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/CHT

Die Versuche ergaben neben polymerem Material, welches chromatographisch abgetrennt wurde, ein Gemisch dimerer Cycloheptatriene (gaschromatographisch an Kapillarsäulen nicht trennbar), thermisch gebilde-

tes (20) sowie geringe Mengen (ca.1%) Umsatz des eingesetzten MSA zu (22) und (23). Die Versuche sind in Tabelle 4 (T 1.2.5) zusammengefaßt.

Tabelle 4 (T 1.2.5) γ-Bestrahlungen des CHT/MSA-Systems und des CHT

Ansatz	Lös.mitt.	Außenf.	Innenf.	Zeit Stdn.	Temp. °C	Polym. g	Di-CHT g	(22) u. (23) g
CHT (100 ccm)	100%	+	-	192	20	3,6	3,6	-
CHT (265 ccm) MSA (15 g) BZPO (5 g)	CHT	+	-	192	20	10	6,2	0,3
CHT (40 ccm) MSA (6 g) BZPO (2 g)	Benzol (60 ccm)	-	+	72	42	6,9	3,0	-

T 1.3 Photosensibilisierte Dimerisation des CHT

Bei der mit BZPO photosensibilisierten Addition von MSA an CHT erhielt ich, wie bereits eingangs erwähnt (Tab. 2) (T 1.2.3), auch dimeres CHT. Eine Photodimerisation cyclischer Triene ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Dabei interessierte mich die Frage, ob es bei der Dimerisation auch zu Cycloisomerisierungen zum Norcaradiensystem kommt und ob Photo-Homo-C_4-cycloadditionen neben Photo-Homo-C_6-cycloadditionen auftreten, wie bei der Photo-Homo-Dimerisation des Cyclohexadiens [69] .

T 1.3.1 Gaschromatographische Untersuchungen des Di-CHT-Gemisches

Die gaschromatographische Untersuchung an Kapillarsäulen bei 200°C zeigte, daß es sich um ein (nur schlecht getrenntes Gemisch) von mindestens 4 Isomeren

handelte. Das UV-Spektrum dieses Gemisches (ν max = $40{,}9 \cdot 10^3 cm^{-1}$, ε max = $1{,}01 \cdot 10^4$) ließ im Vergleich mit der UV-Absorption des Cycloheptadiens [54] (ν max = $40{,}3 \cdot 10^3 cm^{-1}$, ε max = $7{,}42 \cdot 10^3$) vermuten, daß nur ein Teil der erhaltenen Doppelbindungen in konjugierter Form vorliegt.

Das Gemisch ist extrem sauerstoffempfindlich und muß deshalb ständig unter Argon aufbewahrt werden. Trotz zahlreicher Versuche gelang die präparative gaschromatographische Trennung teils wegen der schlechten Kondensierbarkeit des 200°C heißen Abdampfes, teils wegen des unzureichenden Trennvermögens der präparativen Q-Säulen nicht.

Nach Hydrierung des Gemisches im Autoklaven (200 Atm., 125°C) zeigte die gaschromatographische Analyse, daß es sich um ein Gemisch aus (6 Komponenten) der folgenden prozentualen Zusammensetzung handeln mußte: (29) (23,9%), (30) (52,6%), (31) (14,1%), (32) (2,6%), (33) (4,5%) und (34) (1,3%). Das Gemisch der hydrierten Komponenten ließ sich ebenfalls nicht präparativ gaschromatographisch trennen.

T 1.3.2 Trennung der Komponenten

Nach mehreren Vorversuchen gelang es mir schließlich, das nicht hydrierte Isomerengemisch durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm Aktiv. I) aufzutrennen. (29), (30) und (32) konnten so in reiner Form isoliert werden. (31) wurde als Gemisch mit (30) erhalten, (33) und (34) ließen sich nicht weiter anreichern.

Tabelle 5 (T 1.3.2) Physikalische Daten der CHT-Dimeren

Verb.	Kp. $^{o}C,10^{-3}$ Torr	% d. Gem.	n_D^{20}	D_4^{20}	UV-Absorption ν max (in $10^3 cm^{-1}$)	ε max
(29)	79°	23,9	1,5714	0,995	41,3	$7,4 \cdot 10^3$
(30)	79°	52,6	1,5711	1,009	40,5	$8,39 \cdot 10^3$
(32)	Schmp. 220°	2,6	-	-	37,9 40,5	15 19
(31) + (30)	79°	(31) 14,1	1,5674	1,012	40,5	$1,2 \cdot 10^4$ +)

T 1.3.3 Zur Struktur der CHT-Dimeren (Abb. 2) (T 1.3.3)

(29) und (30) ließen sich mit Platinoxyd in Eisessig unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff hydrieren. Sie enthalten also in Übereinstimmung mit ihrem NMR-Spektrum (Tab. 6)(T 1.3.3) noch 4 Doppelbindungen. (31) enthält nach seinem NMR-Spektrum (Tab.6) (T 1.3.3) (Verb. (30) + (31)) ebenfalls 4 Doppelbindungen. Die NMR-Spektren von (29), (30) und (31) sowie auch die ihrer Hydrierungsprodukte erlauben wegen ihres komplizierten Aufbaus keine weitergehende Deutung. Die UV-Absorption von (29) und (30) unterscheidet sich kaum (Tab. 5), während (31) einen deutlich größeren ε-Wert besitzt. Vergleicht man die gefundenen Werte mit der UV-Absorption des Cycloheptadiens-(1.3) [54] (ν max =

+) UV-Absorption von (31) unter Berücksichtigung der UV-Absorption von (30) (Tab.5, 2.Spalte) ν max = $40,5 \cdot 10^3 cm^{-1}$; ε max = $1.6 \cdot 10^4$

$40{,}3 \cdot 10^3 cm^{-1}$, $\varepsilon max = 7{,}42 \cdot 10^3$) so sollten (29) und (30) je ein System konjugierter Doppelbindungen, (31) jedoch zwei konjugierte Doppelbindungssysteme besitzen. Diese Befunde machen für (29) und (30) die Konfiguration eines exo- bzw. endo-Homo-C_6-cycloaddukts, für (31) die eines Homo-C_4-cycloaddukts wahrscheinlich.+) - Während die Lage der UV-Absorptionsmaxima der CHT-Dimeren mit der von Cycloheptadien-(1.3) verglichen werden kann, gilt dies nicht in gleichem Maße für den Wert von γmax, da sich an Dreiding-Modellen eine geringe Winkelverschiedenheit nachweisen läßt.

Tabelle 6 (T 1.3.3) NMR-Spektrum der CHT-Dimeren

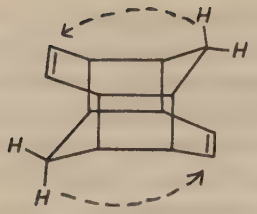
Verbindung	Äthylenprot. (ppm) ++	Restl. Prot. (ppm)
(29) (endo bzw. exo)	5,38-6,30 (8)+)	1,67-3,37 (8)
(30) (endo bzw. exo)	5,44-6,40 (8)	1,45-3,32 (8)
(30) + (31) (endo bzw.exo + 4-Ring)	5,38-6,50 (8)	1,67-3,34 (8)
(32) (Abb. 2) (T 1.3.3)	5,67-6,30 (4) A_2B_2	Methylenprot. 1,10-1,30 (4) tert. Prot. 1,75-2,80 (8)
(32) H_2		Methylenprot. 1,95-2,05 (4) 1,60-1,80 (8)

+) In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben
++) TMS = 0

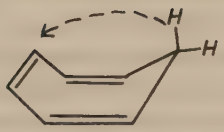
+) Die Cycloaddition an die jeweiligen endständigen Doppelbindungen der konjugierten Systeme steht mit der Beobachtung bei der Co-C_4-cycloaddition von MSA an CHT im Einklang, welche ebenfalls nur unter Bildung von (23) (T 1.2.3) erfolgte.

(32) riecht kampferartig. Es wurde im Gegensatz zu den übrigen Komponenten in farblosen Kristallen erhalten (Schmp. abgeschmolz. Röhrchen, 220°C). (32) beginnt unter Normaldruck bei 140°C stark zu sublimieren und ist in Eisessig unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff zu (32)-H_2 hydrierbar. (Schmp. abgeschmolz. Röhrchen, 240-50°C). Das NMR-Spektrum (Tab. 6) (T 1.3.3) zeigt nur 4 Äthylenprotonen. +) Daneben wird ein scharfes Signal bei 1,10-1,25 ppm (4 Prot.) beobachtet. Da das NMR-Spektrum von (32)-H_2 weder in diesem Bereich noch bei höheren Feldstärken ein Signal aufweist, kann angenommen werden, daß es sich nicht um eine Methylgruppe handelt. In der Literatur [93] findet sich eine Angabe über die Lage der nicht allylständigen Methylenprotonensignale im Cycloheptен von 1,5-1,6 ppm. Nimmt man für (32) die centrosymmetrische Käfigstruktur (Abb.2)(T 1.3.3) an, so würde die Verschiebung der Methylenprotonensignale um ca. 0,3-0,5 ppm in Richtung höherer Feldstärken über eine "long-range"-Wechselwirkung zwischen CH_2-Gruppe und der gegenüberliegenden Doppelbindung zu erklären sein. In Übereinstimmung hiermit zeigt auch das Signal der doppelt allylständigen Methylenprotonen im CHT (2,2 ppm) [87] im Vergleich zum entsprechenden Signal des CHD-(1.4) (2,7 ppm) bzw. CPD (2,85 ppm) [87] eine Verschiebung um ca. 0,6 ppm. Geht man von der inzwischen für das CHT gesicherten Wannenstruktur [17] aus, so erklärt sich diese Verschiebung ebenfalls durch eine Wechselwirkung der Methylengruppe mit der "Heck"-ständigen Doppelbindung:

+) Es handelt sich um ein A_2B_2-System. Dies ist nur unter der Annahme zu deuten, daß die mittlere Doppelbindung des Triensystems erhalten blieb, und die beiden äußeren Doppelbindungen unter Bildung gleichartiger Bindungen (Cyclobutane) reagiert haben.



(32)



CHT

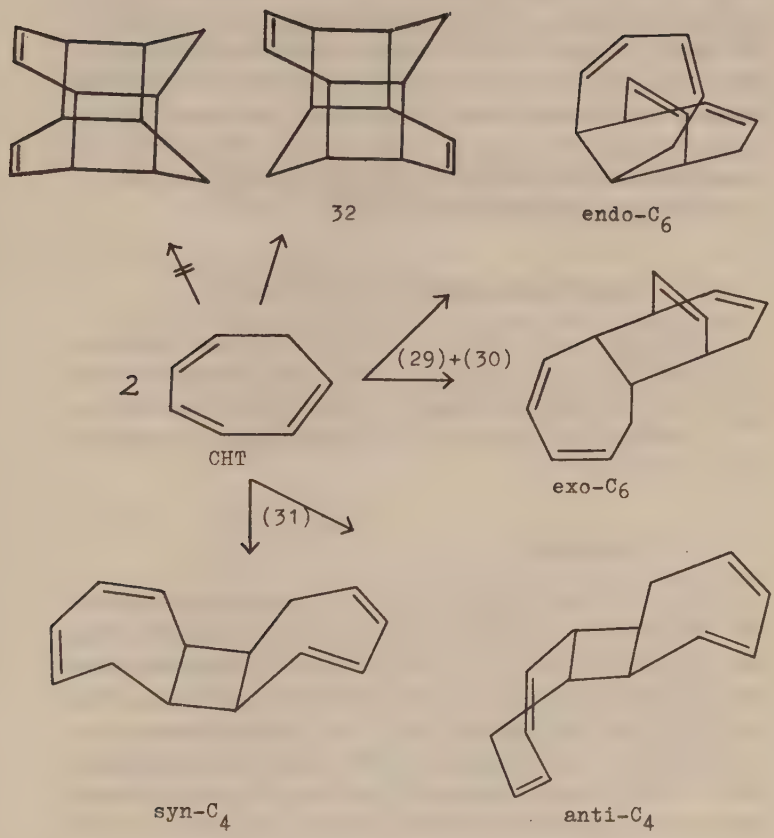
Die Hydrierung von (32) hebt diesen Effekt auf, die betreffenden Signale der Methylengruppe liegen jetzt in einem Bereich (2 ppm), welcher auch für die CH_2-Gruppe des von R.C. Cookson, E. Crundwell und J. Hudec [21] erhaltenen CPD/p-Benzochinon-Käfigadukts gefunden wird (2 ppm).

(32) zeigt oberhalb $40 \cdot 10^3 cm^{-1}$ keine merkliche Absorption. Dadurch läßt sich die symmetrische Käfigstruktur für (32) (Abb. 2) (T 1.3.3), welche das Cyclooctadien-(1.5)-Ringgerüst enthält (Cyclooctadien-(1.5) = γ max = $37{,}9 \cdot 10^3 cm^{-1}$, ε max = 50), ausschließen.

Die massenspektrometrische Untersuchung von (32) ergab das theoretische Molgewicht 184. Als Hauptmassenzahlen wurden 91 und 92 (entsprechend dem C_7-Spaltprodukt (CHT)) erhalten, daneben wurden in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur keine C_6- und C_8-Spaltprodukte beobachtet, wie sie für die spiegelsymmetrische Struktur (Abb. 2) (T 1.3.3) zu erwarten wären.+)

+) Herrn Dr. D. Henneberg danke ich für die Ausführung der massenspektrometrischen Analyse.

Abbildung 2 (T 1.3.3)



T 1.3.4 Sauerstoffempfindlichkeit von (29)

Bei Zutritt von Luft nimmt (29) begierig Sauerstoff auf unter Bildung eines in Methanol und Aceton unlöslichen, farblosen Produkts (Erweichungsbereich: 100-200°C), dessen Molgewicht wegen seiner Zersetz-

lichkeit beim Erhitzen mit Campher und seiner Schwerlöslichkeit in Dimethylsulfoxyd, nicht bestimmt werden konnte. Die Analyse stimmt mit der Summenformel $C_{14}H_{16}O_3$ überein. Das IR-Spektrum zeigt außer einer für eine -OH oder -O-O-H-Gruppe charakteristischen Bande bei $\lambda = 2{,}9\mu$ keine weiteren charakteristischen Banden. Die jodometrische Bestimmung von peroxydischem Sauerstoff ergab ca. 15% aktiven Sauerstoff; bei einem Molgewicht von 234 ($C_{14}H_{16}O_3$) entspricht dies 1 Mol aktivem Sauerstoff pro Mol.

T 1.3.5 Versuche zur thermischen Umlagerung

Versuche, (31) (Abb.2) (T 1.3.3) durch Erhitzen im Bombenrohr nach Art der thermischen Isomerisierung [69] der Di-Cyclohexadiene (3) und (4) (T 0.2.1.1) umzulagern, führten unter Gelbfärbung lediglich zu Polymerisation.

T 1.3.6 Diskussion

Wie aus den in Tab. 2 (T 1.2.3) zusammengestellten Versuchen hervorgeht, gelang die Bildung von (22) und (23) ebenso wie die parallel laufende Dimerisation des CHT nur, wenn ich mit BZPO-Zusatz arbeitete. Bei Einstrahlung mit Quarz-UV oder mit Wellenlängen $\nu > 37 \cdot 10^3 cm^{-1}$ konnten ohne BZPO weder (22) und (23) noch Di-CHT isoliert werden. Die Messung der UV-Absorption des CHT/MSA-Molekülkomplexes zeigte, daß 68% des eingestrahlten Lichts vom Molekülkomplex, 14% vom CHT selbst und 18% vom BZPO absorbiert werden. Eine selektive Einstrahlung mit Lichtfiltern in das BZPO war nicht möglich.

Die photosensibilisierte 4-Ringbildung spielt im System CHT/MSA gegenüber der Diels-Alder-Reaktion eine

untergeordnete Rolle. Dieses ist wahrscheinlich auf die Bereitschaft von CHT und MSA zu Diels-Alder-Reaktionen begründet.(So konnte ich z.B. CHT und MSA bei 20°C im Dunkeln nach 2 Tagen quantitativ zu (20) umsetzen.)

T 1.4 Photo-Co-C_6-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclooctatetraen (COT)

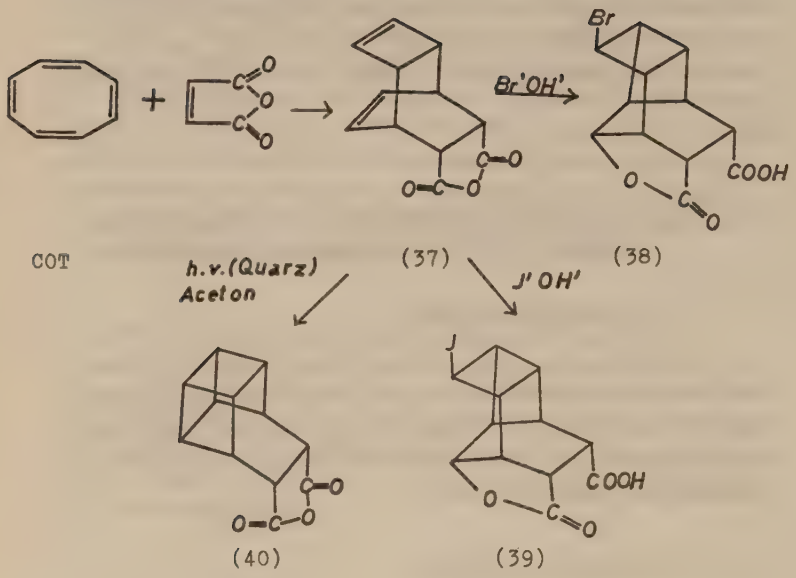
T 1.4.1 Vorausbetrachtung

Aus Gründen der bei Diels-Alder-Reaktionen von COT mit Philodienen auftretenden Valenzisomerisierungen (Intramolekulare Diensynthese) war das photochemische und photosensibilisierte Verhalten von COT gegenüber MSA von Interesse.

T 1.4.2 Literaturrückblick

W. Reppe et al. [58] beschrieben ein thermisches COT-MSA-Addukt (37) vom Schmp. 167-68°C, für welches die Cyclobutenstruktur gesichert wurde [58] [31]. Die Konfiguration (benachbarte Stellung der Doppelbindungen, Cyclobutenring und Anhydridring in Anti-Stellung) wurde von M. Avram, G. Mateescu und C.D. Nenitzescu [11] durch Überführung in die Bromlactonsäure (38) bewiesen. (Abb. 3) (T 1.4.2)

Abbildung 3 (T 1.4.2)



T 1.4.3 Eigene Arbeiten

(37) ließ sich mit Jodlauge in die Jodlactonsäure (39), Schmp. 200-210°C Zers. überführen. Nach mehreren Vorversuchen gelang mir als weiterer Beweis für die benachbarte Stellung der Doppelbindungen in (37) die photosensibilisierte Cycloisomerisierung zu (40). Ca. 10^{-1} molare Lösungen von (37) ergaben 33% Umsatz von (37) zu (40), Schmp. 138-39°C neben Polymeren von (37). Höher konzentrierte Lösungen ($c > 2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) führten vorwiegend zur Polymerisation von (37).

Die Belichtung einer $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von MSA in COT erbrachte durch Glas wie durch Quarz belichtet gegenüber dem Dunkelversuch eine Steigerung

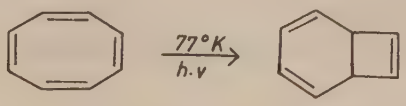
des Umsatzes von MSA zu (37) um den Faktor 4. In beiden Fällen wurde neben (37) kein weiteres Addukt gebildet. Durch Belichtung einer Lösung von COT ($c \sim 5$ Mol/l) und MSA ($c \sim 2$ Mol/l) in Aceton in Gegenwart von Rose Bengale als Sensibilisator erhielt ich eine 13-fache Steigerung des Umsatzes gegenüber dem Dunkelversuch. Es entstand wiederum nur (37).

T 1.4.4 Co^{60}-γ-Bestrahlung des Systems MSA/COT

Die Co^{60}-γ-Bestrahlung führte weder zur Bildung neuartiger 1:1 MSA/COT-Addukte noch zu einer Steigerung des Umsatzes zu (37).

T 1.4.5 Diskussion

Nach Abschluß meiner Experimente erschien eine Arbeit von E. Migirdicyan und S. Leach [50] , welche COT in fester Phase bei 77° K durch Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen in das valenztautomere Bicyclo [4.2.0]octa-(2.4.7)-trien (41) überführten, das sie UV-spektroskopisch nachwiesen.



(41)

Das gleiche Isomerisierungsprodukt konnte G.J. Fonken [29] durch Belichtung kalter Ätherlösungen von COT und anschließender Hydrierung zum Bicyclo[4.2.0]octan erhalten. Nach Untersuchung der Reaktionskinetik der Umsetzung von COT mit Dienophilen nehmen R. Huisgen und F. Mietsch [39] an, daß (41) auch Primärprodukt der thermischen Diels-Alder-Reaktion ist.

Offenbar isomerisiert das angeregte COT zu (41), welches unter Befolgung der Endo-Regel von K. Alder und G. Stein [4] mit MSA thermisch zu (37) reagiert. Die mit Rose Bengale als Sensibilisator beobachtete Beschleunigung läßt auf eine photosensibilisierte Valenzisomerisierung des COT durch Rose Bengale schließen. Möglicherweise beruht die Funktion des COT als Quencher bei der photosensibilisierten O_2-Übertragung mit Rose Bengale [67] auf der photosensibilisierten Valenzisomerisierung als Konkurrenzreaktion zur Sauerstoffübertragung des angeregten Sensibilisators.

Tabelle 7 (T 1.4.5) NMR-Signale von (37) und (40)

Formel	Äthylenprot. (ppm) +)	tert. Prot. (ppm)
(37)	5,88-6,22 (4)++)	2,73-3,55 (6)
(40)		2,9 -3,5

+) TMS = 0
++) In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 1.5 Photo-Co-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclohexadien-(1.3), (CHD-(1.3)) und Cyclopentadien (CPD)

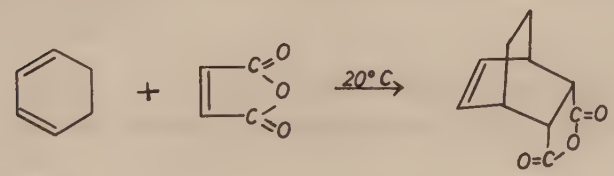
T 1.5.1 Vorausbetrachtung

Bei Zugabe von MSA zu Lösungen von CHD-(1.3) oder CPD läuft die Diensynthese nach Beobachtungen von

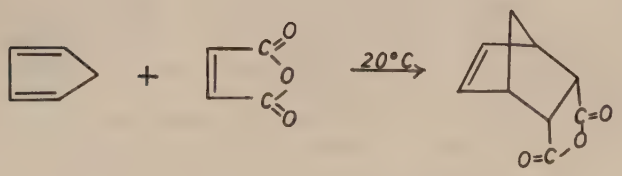
O. Diels und K. Alder [24] bereits bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung ab. Um die thermische Reaktion gegenüber der photochemischen zu verlangsamen, arbeitete ich im Falle des CHD-(1.3) und CPD bei -80°C.

T 1.5.2 Literaturrückblick

Nach den klassischen Arbeiten von K. Alder und G. Stein [5] [6] verläuft die thermische Reaktion von MSA mit CHD-(1.3) und CPD stereospezifisch zu den endo-cis-Addukten (42), Schmp. 147°C und (43), Schmp. 167°C:

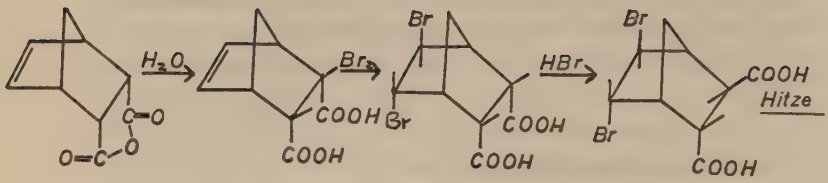


CHD-(1.3) (42)

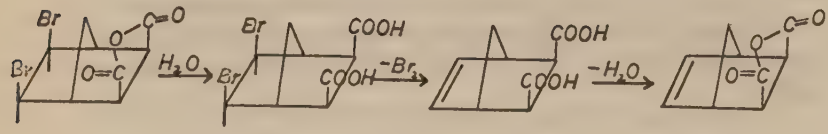


CPD (43)

Nur unter großen Schwierigkeiten gelang es den Autoren [5] [6] aus (43) und (42) die entsprechenden exo-Addukte (44), Schmp. 143°C und (45), Schmp. 157-58°C auf dem unten für (43) skizzierten Wege darzustellen:

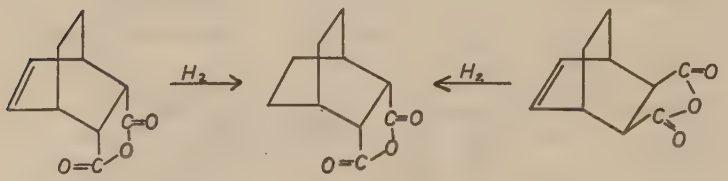


(43)



(44)

Aus Symmetriegründen erhielten sie aus (42) und (45) das gleiche Hydrierungsprodukt (46), Schmp. 188°C:



(42) (46) (45)

D. Craig [22] fand später, daß sich auch beim Erhitzen von reinem (43) auf 190°C eine teilweise Isomerisierung zu (44) ereignete. J.A. Berson, R.D. Reynolds und W.M. Jones [15] konnten durch Versuche mit Carbonyl-C_{14}-markiertem (43) zeigen, daß die von Craig entdeckte Umwandlung in einer Art Lösungsmittelkäfig [30] intern erfolgt.

T 1.5.3 Eigene Arbeiten

Ich belichtete $6{,}4 \cdot 10^{-1}$ molare Lösungen von MSA in einem Gemisch aus gleichen Teilen CHD-(1.3) und Aceton nach Zugabe von BZPO bei -80°C. Die chromatographische Aufarbeitung ergab neben Di-CHD und MSA/CHD-(1.3)-Copolymeren die 1:1-Addukte (42) und (45). In entsprechenden Dunkelversuchen wurde nur (42) erhalten.

Im Gegensatz hierzu lieferte die Belichtung von CPD und MSA wie im Dunkelversuch nur das endo-Addukt (43), außerdem Di-CPD sowie MSA/CPD-Copolymere. In Tab. 8 und 9 (T 1.5.3) sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 8 (T 1.5.3) Co-C_6-cycloadditionen von MSA an CHD-(1.3)

Versuch	1:1-Gemisch CHD-(1.3)/ Aceton ccm	BZPO g	Di-CHD g	(45) g	(42) g	MSA/CHD-(1.3) Copolymere g
Belichtung $37 \cdot 10^3 cm^{-1}$	160	6	40,5 (50%)•	4,8 (26%)••	4,3 (23%)	12,0
Belichtung $37 \cdot 10^3 cm^{-1}$	140	-	-	1,1 (6%)	2,2 (12%)	7,0
Dunkel	160	6	-	-	2,5 (13%)	

Versuchstemperatur: -80°C; Reaktionszeit: 24 Stdn.

Tabelle 9 (T 1.5.3) Co-C_6-cycloadditionen von MSA an CPD

Versuch	Di-CPD g	(43) g	(44) g	MSA/CPD-Copolymere g
Belichtung $37 \cdot 10^3 cm^{-1}$	23 (38%)•	6,6 (52%)••	-	10
Dunkel	-	16 (96%)	-	-

Lösungsmittel: Aceton; Versuchstemperaturen: -80°C; Reaktionszeit: 24 Stdn.
Konzentrationen: BZPO = $2{,}2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l; CPD = 4,9 Mol/l

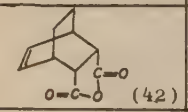
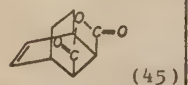
• % Umsatz des einges. Diens
•• % Umsatz des einges. MSA zu Addukt

T 1.5.4 Zur Struktur der Addukte

Durch Hydrierung konnten (42) und (45) unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff entsprechend den Befunden von K. Alder und G. Stein [5] in das gleiche Hydrierungsprodukt (46) vom Schmp. 188°C überführt werden (Mischschmp., IR-Spektrenvergleich). (42) ist nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit dem im Dunkelversuch erhaltenen endo-Diels-Alder-Addukt. Die NMR-Spektren (Tab. 10) (T 1.5.4) von (42) und (45) zeigen den gleichen für Diels-Alder-Addukte kennzeichnenden A_2B_2-Typ der Vinylprotonen. (45) ist also das exo-Diels-Alder-Addukt von MSA an CHD-(1.3).

Das bei der Belichtung von CPD und MSA erhaltene Addukt (43) ist nach Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem im Dunkelversuch rein thermisch erhaltenen Addukt identisch.

Tabelle 10 (T 1.5.4.) NMR-Signale von (42) und (45)

Formel	Äthylenprot. ppm +)	tert. Prot. ppm	Methylenprot. ppm
 (42)	6,20-6.43 (2)++) A_2B_2	3,05-3,33(4)	1,25-1,77 (4)
 (45)	6,30-6,55 (2) A_2B_2	3,00-3,25(4)	1,20-1,85 (4)

+) TMS = 0
++) In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben

T 1.5.5 Diskussion der Ergebnisse

Im Falle des CHD-(1.3) und des CPD konnte ich keine Co-C_4-cycloaddukte mit MSA isolieren. Die um den

Faktor 2 photosensibilisiert beschleunigte Bildung von (42) (Tab.8) (T 1.5.3) ist nachweisbar.
Von besonderem präparativen Interesse ist die Bildung von (45) neben einem etwa gleich großen Umsatz zu (42). Belichtungen ohne BZPO ergaben nur etwa ein Drittel des mit BZPO erhaltenen Umsatzes zu 1:1-Addukt. Das Mengenverhältnis (42)/(45) hat sich zu Gunsten von (42) verschoben. (Tab. 8) (T 1.5.3)

Da es sich bei CHD-(1.3) und CPD um vergleichbare Diensysteme handelt, kann das Fehlen von (44) auch als Hinweis dafür gelten, daß (45) nicht durch photosensibilisierte Isomerisierung von (42) entstanden ist. Tatsächlich führte eine Belichtung von (42) unter Zusatz von BZPO unter sonst gleichen Einstrahlungsbedingungen zu keiner Isomerisierung. (42) wurde unverändert quantitativ zurückgewonnen.

Ca. 50% des eingesetzten MSA wurde in den oben aufgeführten Belichtungen (Tab.8 und 9) (T 1.5.3) unter Bildung von Copolymeren +) mit den Dienen umgesetzt. Eine solche Copolymerisation wurde im Arbeitskreis von G.O. Schenck unter anderem bei photochem. Versuchen mit MSA und Cyclohexen [38] sowie mit Butadien [79] bei Zimmertemperatur ausschließlich beobachtet. Wie meine Versuche mit CPD zeigen, konkurriert die Copolymerisation hier mit der thermischen Diels-Alder-Reaktion selbst noch bei -80°C. Den Umstand, daß die Copolymerisation bei -80°C gegenüber den in obigen Beispielen bei Zimmertemperatur gefundenen Anteilen zurückgeht, führe ich auf die höhere Aktivie-

---

+) Die bei der chromatographischen Reingewinnung der Addukte auf der Säule zurückbleibenden Copolymeren wurden folgendermaßen isoliert und charakterisiert: Elution mit Aceton ergab braungefärbte Schmieren mit für 1:1-Addukte berechneten Analysen. Die Molgewichte (Rast) ließen auf Tetra- oder Pentamere schließen.

rungsenergie rein thermischer Propagationsschritte der photoinitiierten Copolymerisation gegenüber der Diels-Alder-Reaktion zurück.

T 1.6 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclohexen

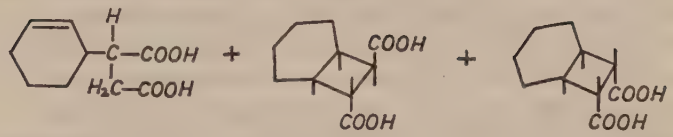
T 1.6.1 Vorausbetrachtung

Bei den Photo-Diels-Alder-Reaktionen von CHD-(1.3) und CPD mit MSA hatte ich festgestellt, daß die sonst bei Photo-Co-cycloadditionen von MSA bei Raumtemperatur ausschließlich beobachtete Copolymerenbildung [38] [63] [79] bei einer Arbeitstemperatur von -80°C stark zurückgedrängt wird. Um zu sehen ob dieses Verhalten auch für Photo-Co-C_4-cycloadditionen von MSA an Olefine gilt, untersuchte ich das System Cyclohexen/MSA.

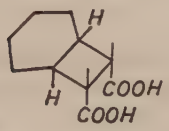
T 1.6.2 Literaturrückblick

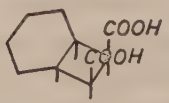
W. Hartmann [38] hatte versucht, MSA mit BZPO photosensibilisiert an Cyclohexen anzulagern. Er erhielt 1:1-Copolymere von MSA und Cyclohexen (Mol.-Gew. ca. 1000). P. de Mayo, R.W. Yip und S.T. Reid [48] berichten über direkte photochemische Addition von Maleinsäuredimethylester an Cyclohexen ohne Angabe der Einstrahlungsbedingungen. Durch Aufarbeitung ihrer Belichtungsansätze erhielten sie neben Bicyclohexenyl und polymerem Material 5 isomere 1:1-Addukte (47), (48), (49), (50) und (51). Die Strukturen von (50) und (51) wurden von den Autoren nicht aufgeklärt.

Abbildung 4 (T 1.6.1)



(47) (48) (49)





(52) (53)

Eine kürzlich erschienene Untersuchung des gleichen Systems (an Stelle des Dimethylesters wurden $4 \cdot 10^{-2}$ molare Lösungen von MSA in Cyclohexen benutzt) von R. Robson, P.W. Grubb und J.A. Barltrop [59], weist einen Cyclohexen/MSA-Molekülkomplex nach (ν max $= 37{,}0 \cdot 10^{3}\,cm^{-1}$), in welchen die Autoren durch Filter selektiv einstrahlen. Neben (47) erhalten sie 41,8% Umsatz des MSA zu einem Gemisch von (49) (55%), (52) (19%) und (53) (26%). Die ppm-Werte der Methoxysignale der Dimethylester von (49) 3,63 ppm (Singulett), (52) 3,64, 3,61 ppm (Dublett) und (53) 3,65 ppm (Singulett) werden angegeben.

T 1.6.3 Eigene Untersuchungen

Ich belichtete Lösungen von MSA ($6{,}4 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) und Cyclohexen (2,8 Mol/l) in Aceton 24 Stdn. bei $-80^{\circ}C$ in Gegenwart von BZPO ($2{,}1 \cdot 10^{-1}$ Mol/l). Abdestilliert wurde bei $20^{\circ}C$, 10^{-3} Torr. Den zähöligen Rückstand konnte ich nicht wie bei vorhergehenden Versuchen chromatographisch an Kieselgel auftrennen. Die

Anhydride trennte ich durch Lösen in 2n Natronlauge bei 20°C von unlöslichen Neutralstoffen ab. Bei vorsichtigem Ansäuern der alkalischen Lösung fielen farblose Kristalle (ca. 7 g) aus, welche nach Schmp. Lit. [48] [59] 174-76°C und dem NMR-Spektrum ihres Dimethylesters Lit. [59] Methoxylsignal = 3,63 ppm (Singulett) mit (49) identisch waren. Durch Extraktion der sauren Lösung mit Chloroform wurden weitere 6,6 g eines zähen Öls erhalten.

Zur quantitativen Erfassung aller gebildeten Isomeren 1:1-Addukte wurden die Adduktsäuren vereinigt, mit Diazomethan verestert und das Estergemisch quantitativ gaschromatographisch unter den beschriebenen [59] Bedingungen analysiert. Die Produktfolge stimmt mit der von R. Robson, P.W. Grubb und J.A. Barltrop [59] erhaltenen überein, wie die vergleichsweise Veresterung von (49) und gaschromatographische Analyse des erhaltenen Dimethylesters ergab.

Danach wurden bei obiger Belichtung 12,7 g Addukt (66% bzg. auf einges. MSA) gebildet. In % des Adduktgemisches: 6,6 g (49%) (49), 4,6 g (33,3%) (53) und 1,5 g (11%) (52).

T 1.6.4 Diskussion der Ergebnisse

Da das Absorptionsmaximum des MSA/Cyclohexen-Molekülkomplexes bei $37{,}7 \cdot 10^3 cm^{-1}$ [59] liegt, absorbiert das BZPO in obigem Versuch ca. 80% des eingestrahlten Lichts.

Der Unterschied zu den Ergebnissen der genannten Autoren [59] (0,77 g Addukt pro Belichtung) besteht in der größeren Menge Addukt (12,7 g), welche ich pro Belichtung erhalten konnte. Außerdem konnte ich den Umsatz an MSA zu Addukt um 24% auf 66% steigern. Mit BZPO als Sens. hatte W. Hartmann [38], wie eingangs

erwähnt, unter gleichen Einstrahlungsbedingungen bei 20°C keine 1:1-Addukte, sondern quantitativen Umsatz des MSA mit Cyclohexen zu 1:1-Copolymeren gefunden.

T 2 Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Diene

T 2.0 Einleitung

In meinen Versuchen über die photosensibilisierte Diels-Alder-Reaktion von MSA mit CHT (T 1.2) hatte ich außer Diels-Alder-Addukten auch ein C_4-Cocycloaddukt (23) (T 1.2.3) isoliert. Konkurrierende Homo-C_4- und C_6-cycloadditionen sind bekannt [69] [35] [34][37]. Dazu gehört auch die von mir untersuchte photosensibilisierte Dimerisation des CHT (T 1.3).

Die bereits von O. Diels und K. Alder vgl. [1] beschriebene unterschiedliche thermische Reaktivität von Philodien/Dien-Systemen zu Diels-Alder-Addukten wurde von J.Sauer [61] durch systematische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vertieft. Die Reaktion läuft um so schneller ab, je elektronenärmer das Dienophil und je elektronenreicher das Dien ist. So läuft die thermische Reaktion von MSA und CHD-(1.3) [24] bei Raumtemperatur quantitativ ab, während man DMSA mit CHD-(1.3) auch durch 14-stündiges Erhitzen auf 140°C nicht zur Reaktion bringen kann. (E 2.1.7)

Bei der Photo-Co-cycloaddition von MSA an CHD-(1.3) und CPD hatte ich keine C_4-Cycloaddukte isoliert. In diesem Zusammenhang interessierte mich die Frage, wie weit es nun bei Einsatz des bei der thermischen Diels-Alder-Reaktion wesentlich inaktiveren Philodiens DMSA als möglicher Ausweichreaktion zur Bildung von Co-C_4-cycloadduktken kommt.

Um den Einfluß von Methyl- und Isopropylsubstituenten am Dien zu untersuchen, setzte ich als Dienkomponente auch substituierte 1.3-Cyclohexadiene wie α-Phellandren, α-Terpinen, α-Pyronen und ß-Pyronen ein. Als aliphatische Dien-Komponente diente Isopren.

T 2.1 Photosensibilisierte und photochemische Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Cyclohexadien-(1.3) (CHD-(1.3))

T 2.1.1 Eigene Versuche

Ich belichtete $6{,}3 \cdot 10^{-1}$ molare Lösungen von DMSA in einem 2:1-Gemisch von Benzol und CHD-(1.3) in Gegenwart von BZPO 5 Tage bei 20°C. Die Trennung der bei der Reaktion entstandenen 4 isomeren 1:1-Addukte (54) Schmp. 245°C, (55) Schmp. 86°C, (56) Schmp. 101°C und (57) Schmp. 115°C (Abb. 5) (T 2.1.1) gelang nur durch Kombination von Chromatographie und chemischen Methoden.

In entsprechenden Dunkelversuchen wurde kein Addukt erhalten. Auch die Erhitzung der Komponenten auf 140°C (15 Stdn.) lieferte kein Diels-Alder-Addukt von DMSA an CHD-(1.3). Erst durch Erhitzen auf 200°C nach dem Verfahren von K. Ziegler, G.O. Schenck und E.W. Krockow [99], konnte das thermische Addukt (58) vom Schmp. 263°C in guter Ausbeute erhalten werden. (58) ließ sich durch Umsetzung mit Jodlauge in ihre Jodlactonsäure (66) überführen. In Tab.11 (T 2.1.1) sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle 11 (T 2.1.1) Photo-Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von DMSA an CHD-(1.3)

Versuche *)	(54) Schmp. 245°C g	(55) Schmp. 86°C g	(56) Schmp. 101°C g	(57) Schmp. 115°C g	(58) Schmp. 263°C g	Di-CHD g(%) des eingas. CHD-(1.3)
Belichtg. $37 \cdot 10^3 cm^{-1}$	0,9 (5,6%)**	4,9 (30,5%)	4,2 (26%)	5,5 (34%)	-	22,5 (50%)
20°C-Dunkelversuch	-	-	-	-	-	-
180°C-therm. Versuch Lit.	-	-	-	-	3,8 (78%)	-
Belichtg. (ohne BZPO) $37 \cdot 10^3 cm^{-1}$	-	14%	18%	11%	-	6,0 (13%)
Belichtg. (Quarz-UV)	-	18%	22%	15%	-	3,0 (6,5%)

*) In den Belichtungsversuchen und im Dunkelversuch wurden Lösungen von DMSA ($6,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) und CHD-(1.3) (4,5 Mol/l) in Benzol benutzt. BZPO ($2,6 \cdot 10^{-1}$ Mol/l); Zeit: 100 Stdn.; Temp.: 20°C

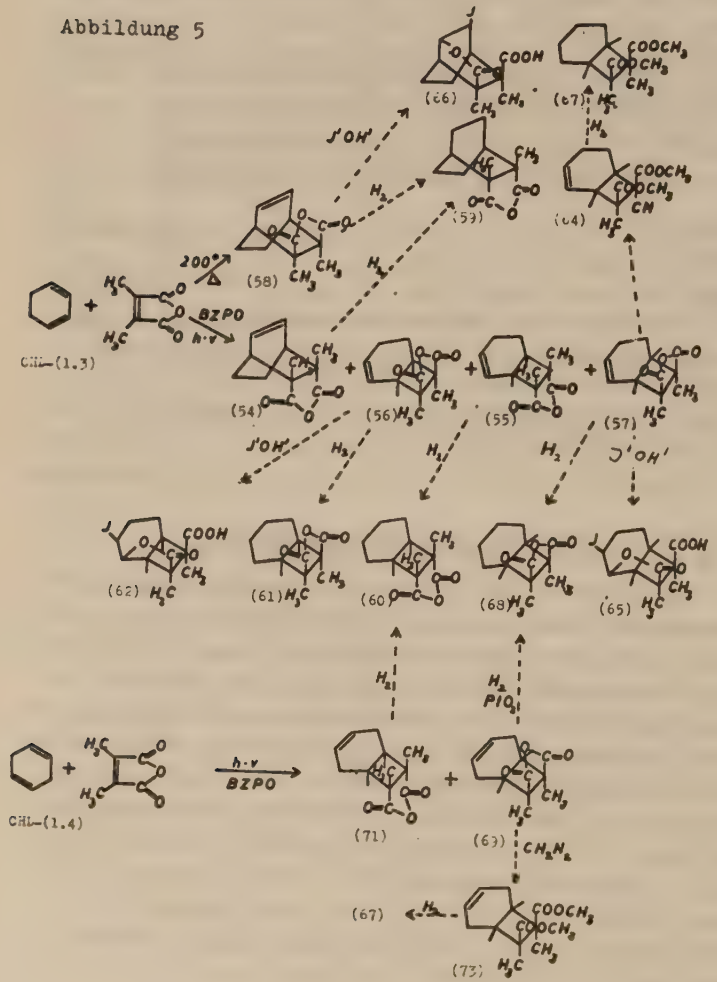
**) % Umsatz des eingesetzten DMSA zu Addukt. Die fehlenden % entsprechen DMSA/CHD-(1.3) Copolymeren, welche bei der chromatographischen Aufarbeitung auf der Säule zurückbleiben. (Fußnote T 1.5.5)

T 2.1.2 Zur Struktur der neuen Addukte

(In Abb. 5 (T 2.1.1) sind die strukturellen Zusammenhänge wiedergegeben). (54) ließ sich unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (59), Schmp. 255°C subl. hydrieren. (59) ist nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit dem Hydrierungsprodukt von (58). Es ließ sich nicht jodlactonisieren. Sein NMR-Spektrum zeigt auffallende (Tab.12) (T 2.1.2) Ähnlichkeit mit dem des bekannten thermischen endo-Diels-Alder-Addukts (58). Im Gegensatz zu (55), (56) und (57) wird in Übereinstimmung mit der räumlich symmetrischen Umgebung der Methylgruppen eines Addukts vom Diels-Alder-Typ ein Singulett der Methylprotonensignale von (54) beobachtet. (54) kommt somit die Struk-

tur eines exo-bicyclo[2.2.0]Δ^5-octen -(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu.

Abbildung 5



(55) ließ sich unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (60) Schmp. 63-65°C hydrieren. Während bei (55) die NMR-Signale der Methylprotonen zum Dublett aufspalten (1,25 und 1,28) (Tab. 12) (T 2.1.2), zeigt (60) nur ein Singulett. (55) muß also ein unsymmetrisches Co-C_4-cycloaddukt sein. Es ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt (60) eines von mir durch Belichtung von CHD-(1.4) und DMSA erhaltenen Addukts (71). Da sich (55) nicht jodlactonisieren ließ, kommt ihm die Struktur eines anti-Bicyclo [4.2.0]Δ^5-octen-(2,3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu.

(56) konnte unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (61), Schmp. 97-98°C hydriert werden. Während bei (56) die NMR-Signale der Methylprotonen zum Dublett aufspalten (1,41-1,45) (Tab.12) (T 2.1.2), zeigen diese in (61) nur ein Singulett. Deshalb muß (56) ein unsymmetrisches Co-C_4-cycloaddukt sein. Es ließ sich glatt zu (62), Schmp. 185°C Zers. jodlactonisieren. Auffallend war die schnelle Reanhydridisierung ihrer Adduktsäure bei kurzem Stehen an der Luft. Das NMR-Spektrum von (61) zeigt keine Aufspaltung (Singulett) des Methylprotonensignals. Auf Grund dieser Ergebnisse kommt (56) die Struktur eines syn-Bicyclo [4.2.0] Δ^5-octen-(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu.

(57) erhielt ich bei der chromatographischen Isolierung in Form seiner Adduktsäure (63), Schmp. 210°C. Diese überführte ich durch Kochen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid (57), Schmp. 115°C, sowie durch Zugabe von äther. Diazomethanlösung in den Dimethylester (64), Schmp. 65°C. (57) geht bei kurzem Stehen an der Luft wieder zur Adduktsäure (63) und ließ sich durch Jodlauge glatt in (65), Schmp. 240-250°C Zers. überführen.

Tabelle 12 (T 2.1.2) NMR-Signale der DMSA/CHD-(1.3) Addukte und von derer Derivaten

Formel	Äthylenprot. (ppm)	tert. Prot. (ppm)	Methylenprot. (ppm)	Methylprot. (ppm)
(54)	6,30-6,50 A_2B_2	2,65-3,0 (2)**	1,35-1,89 (4)	1,20 Singulett
(55)	4,47-6,32 (2)	2,57-3,33 (2)	1,50-2,30 (4)	1,25 u. 1,28 Dublett
(56)	5,60-6,25 (2)	2,70-2,98 (2)	1,55-2,30 (4)	1,41 u. 1,45 Dublett
(52)	5,10-6,20 (2)	tert. + Methylenprot. 1,50-2,75 (6)		1,31 (6) Singulett
(54)	6,26-6,46 (2) A_2B_2	2,63-2,79 (2)	1,35-1,89 (4)	1,35 (6) Singulett
(71)	5,95-6,12 (2)	2,90-3,13 (2)	2,06-2,30 (4)	1,22 (6) Singulett
(69)	5,61-5,71 (2)	tert. + Methylenprot. 2,10-2,33 (6)		1,31 u. 1,32 Dublett
(73)	5,52-5,73 (2)	tert. + Methylenprot. 1,67-3,0 (6)		Ester 3,64 u. 3,67 (6) Dublett Übrig. 1,30 u. 1,36 (6) Dublett
(64)	4,67-6,22 (2)	tert. + Methylenprot. 1,57-3,58 (6)		Ester 3,66 Singulett Übrig. 1,29 u. 1,35 Dublett
(60)	-	2,40-2,80 (2)	1,37-1,80 (8)	1,29 (6) Singulett
(61)	-	2,30-2,70 (2)	1,34-1,90 (8)	1,33 (6) Singulett
(68)	-	tert. + Methylenprot. 1,29-2,20 (10)		1,29 (6) Singulett
(67)		tert. + Methylenprot. 1,40-2,50		Ester 3,62 u. 3,65 Dublett Übrig. 1,24 u. 1,30 Dublett

* TMS = 0

** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

(64) ließ sich katalytisch zu (67),(nicht krist.) hydrieren. Das NMR-Spektrum von (67) zeigt eine Aufspaltung sowohl der Ester- als auch der vom DMSA stammenden Methylgruppen. (67) ist gaschromatographisch einheitlich. Das gleiche gilt für (64). Die Signale der Methylprotonen von (57) und dessen Hydrierungsprodukt (68) (Wasserstoffaufnahme: 1 Mol) zeigen keine Aufspaltung. (68) ist nach Mischschmp. und NMR-Spektrum identisch mit dem Hydrierungsprodukt von (69). (57) kommt nach den genannten Befunden die Struktur eines syn-Bicyclo[4.2.0]Δ^5-octen-(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides mit transverknüpftem 4-Ring und 6-Ring zu. (Abb. 5) (T 2.1.1)

T 2.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Messung der Absorptionskurve des DMSA/CHD-(1.3)-Molekülkomplexes ergab, daß unter den obigen Arbeitskonzentrationen und Einstrahlungsbedingungen sowohl der Komplex (82%) als auch das BZPO (17%) Licht bekommen. Eine selektive Einstrahlung in das BZPO mit Lichtfiltern war nicht möglich. Die Lichtabsorption des CHD-(1.3) selbst liegt unter 1%. Bei Belichtung in benzolischer Lösung mit BZPO werden neben wenig Diels-Alder-Addukt (54) (5,6% Umsatz des eingesetzten DMSA) (auch hier wie im Fall CHD-(1.3)/MSA-Belichtung das exo-Addukt) erstmals überwiegend (96% Umsatz des einges. DMSA) Co-C_4-cycloaddukte erhalten.

Ohne BZPO unter sonst gleichen Bedingungen (Tab. 11) (T 2.1.1) wird zusammen nur etwa die Hälfte (43%) des eingesetzten DMSA, verglichen mit dem sensibilisierten Versuch (96%) zu 1:1-Co-cycloaddukten umgesetzt. Das restliche DMSA reagiert mit CHD-(1.3)

zu Copolymeren. Das gleiche gilt für die Quarz-UV-Belichtung. (Tab.11) (T 2.1.1) Im sensibilisierten wie in unsensibilisierten Versuchen werden die gleichen Addukte ((54), (55), (56) und (57)) (Tab. 11) (T 2.1.1) erhalten.

T 2.2 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloadditionen von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Cyclohexadien-(1.4) (CHD-(1.4))

T 2.2.1 Eigene Versuche

Es wurde eine Lösung von DMSA (1,6 Mol/l) und CHD-(1.4) (10,5 Mol/l) in Benzol in Gegenwart von BZPO bei 24°C 115 Stdn. belichtet. Chromatographisch konnte ich zwei Addukte isolieren: (69) (44% Umsatz des einges. DMSA) Schmp. 116-17°C (zum Teil in Form der Adduktsäure (70), Schmp. 212°C), sowie (71) (17% Umsatz d.einges. DMSA), Schmp. 133-34°C (Abb. 5) (T 2.1.1)

T 2.2.2 Zur Struktur der Addukte

(69) ließ sich unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydrieren. Das Hydrierungsprodukt (68), Schmp. 65°C, ist nach IR- und NMR-Spektrum, sowie nach Mischschmp. mit dem Hydrierungsprodukt von (57) identisch. Beim Stehen an der Luft geht (69) wieder in die Dicarbonsäure (70), Schmp. 212°C über, welche ich mit Diazomethan in ihren Dimethylester (73), Schmp.44-45°C, überführte. (73) zeigte im NMR-Spektrum sowohl Aufspaltungen der DMSA-Methyl- wie der Ester-Methylprotonen-Signale. (Tab. 12) (T 2.1.2) Das gleiche gilt auch für das NMR-Spektrum des durch Hydrierung und Veresterung aus (70) erhaltenen Dimethylesters (67) (flüssig). (67) ist nach gaschromatographischer Untersuchung

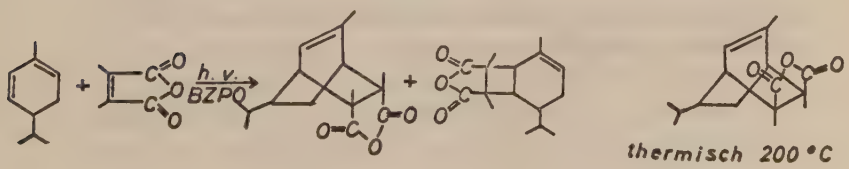
einheitlich. (69) kommt somit die Struktur eines Bicyclo[4.2.0]Δ^6-octen-(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides mit transverknüpftem C_4- und C_6-Ring zu (Abb. 5) (T 2.1.1)

Das Hydrierungsprodukt von (71) ist nach Mischschmp., IR- und NMR-Spektrum mit (60) identisch. (71) zeigt keine Aufspaltung der Methylgruppen im NMR-Spektrum (Tab.12) (T 2.1.2). Ihm kommt somit die Struktur eines anti-Bicyclo[4.2.0]Δ^6-octen-(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu (Abb.5) (T 2.1.1.)

T 2.3 Photosensibilisierte Co-C_4- und C_6-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an α-Phellandren

T 2.3.1 Eigene Versuche

Eine $3{,}9 \cdot 10^{-1}$ molare Lösung von DMSA in einer 1:1-Mischung von α-Phellandren und Benzol wurde in Gegenwart von BZPO als Sensibilisator 96 Stdn. bei 20°C belichtet. Ich erhielt zwei Photoaddukte (75), Schmp. 91-92°C und (76), Schmp. 79-81°C. Der entsprechende Dunkelversuch ergab kein Addukt. Der thermische Versuch lieferte (77) vom Schmp. 79-80°.



(75) (76) (77)

Tabelle 13 (T 2.3.1) Co-Cycloadditionen von DMSA an α-Phellandren

(in % Umsatz bzg.auf einges. DMSA)

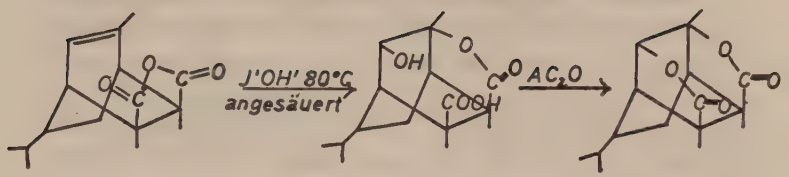
Addukt	(75)	(76)	(77)
photosens. Belichtung	50	41	-
Dunkelversuch	-	-	-
therm. Versuch (140°C)	-	-	18,7

T 2.3.2 γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/ α-Phellandren

Die Bestrahlungen von α-Phellandren und DMSA in Benzol mit BZPO im Innenfeld der Co^{60}-γ-Quelle ergaben neben Di-α-Phellandren 0,6 g (77) (4,8%); dieses wurde rein thermisch gebildet.

T 2.3.3 Struktur der Addukte

(77) löste sich erst bei pH > 8 in der Wärme in wässriger Lösung. Unter diesen Bedingungen ist die Jodlactontitration nach H. Stockmann [85] nicht mehr durchführbar. Mit Hilfe von Jodlauge wurde daher in der Hitze über die Oxylactonsäure das Dilacton (78) vom Schmp. 199-200° dargestellt:



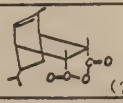
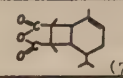
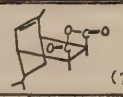
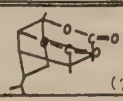
(77) (78)

(77) ließ sich auch bei 200 Atü Wasserstoffdruck nicht katalytisch hydrieren. Die NMR-Daten (Tab.14) (T 2.3.3) von (77) und (78) sichern die Struktur von (77) als endo-Bicyclo[2.2.2]Δ^5-octen-(2.3.6)-trimethyl-8- isopropyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrid.

(75) konnte ich bei 210 Atü unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (79) vom Schmp. 133-34°C hydrieren. Im Gegensatz zu (76) zeigt das NMR-Spektrum von (75) (Tab.14) (T 2.3.3) auffallende Ähnlichkeit mit dem von (77). (75) ordne ich daher die Struktur eines exo-Bicyclo[2.2.2]Δ^5-octen-(2.3.6)-trimethyl-8-isopropyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu.

(76) ließ sich bei 210 Atü unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (80), Schmp. 93°C hydrieren. Das NMR-Spektrum von (76) unterscheidet sich stark in der Aufteilung der Methylprotonen-Signale (Tab.14) (T 2.2.3) von (75) und (77). Die Integration ergibt ein Äthylenproton. Ich nehme daher für (76) die Struktur eines Bicyclo[4.2.0]Δ^5-octen-(2.3.5)-trimethyl-8-isopropyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides an, dessen räumliche Konfiguration ich nicht aufklären konnte.

Tabelle 14 (T 2.2.3) NMR-Signale der DMSA/ α-Phellandren-Addukte

Formel	Äthylenprot. ppm *	Methylprot. ppm	Restprot. ppm
 (77)	5,70-5,96 (1) **	1,90 u. 1,92 (3) 1,15 u. 1,19 (6) 0,70-1,00 (6)	2,45-3,00
 (76)	5,50-5,65 (1)	1,42 u. 1,45 (6) 0,65-1,00 (6)	2,32-3,00
 (75)	5,63-5,90 (1)	1,73 u. 1,77 (3) 1,29 (6) 0,70-1,10 (6)	1,96-2,85
 (78)		1,55 (3) 0,85-1,10 (6)	

* TMS = 0
** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 2.3.4 Diskussion

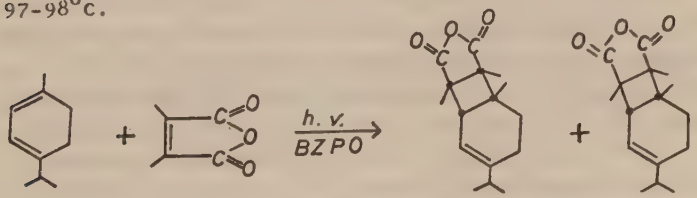
Bei Zugabe von DMSA zu in Benzol gelöstem α-Phellandren färbt sich die Lösung infolge des DMSA/ α-Phellandren-Molekülkomplexes gelb. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, daß 85% des eingestrahlten Lichts vom Komplex, 15% vom BZPO absorbiert werden. Eine selektive Einstrahlung in das BZPO ist wie im Fall des CHD-(1.3)/DMSA-Systems optisch nicht möglich. Wegen der außerordentlich schwierigen Trennbarkeit infolge des gegenüber dem CHD-(1.3) um 4 C-Atome größeren Kohlenwasserstoffteils der Addukte, kann ich eine Bildung weiterer isomerer C_4-Addukte nicht völlig ausschließen. Es kann sich jedoch nur um untergeordnete Mengen handeln. (< 5% Umsatz d.einges. DMSA)

Wie Tab. 13 (T 2.3.1) zeigt, läuft die Co-C_4-cycloaddition zu (76) gegenüber der Co-C_6-cycloaddition zu (75) größenordnungsmäßig gleich schnell ab. Auch hier führt die Co-C_6-cycloaddition zum exo-Addukt. Das endo-Diels-Alder-Addukt konnte wie beim CHD-(1.3) selbst auch hier photochemisch nicht erhalten werden. Die Photo-Co-C_6-cycloaddition an α-Phellandren zu (75) läuft gegenüber der an CHD-(1.3) wahrscheinlich infolge der im α-Phellandren 1-ständigen Methyl- bzw. Isopropylgruppe und des damit verbundenen günstigen induktiven Effekts schneller ab.

T 2.4 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an α-Terpinen

T 2.4.1 Eigene Versuche

Ich belichtete $1{,}9 \cdot 10^{-1}$ molare Lösungen von DMSA in einem 1:4-Gemisch von α-Terpinen und Benzol mit BZPO 4 Tage bei 15°C. Die Aufarbeitung lieferte zwei neue Photoaddukte (81) Schmp. 105-106°C und (82) Schmp. 97-98°C.



(81) (82)

Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu dem entsprechenden Dunkelversuch bzw. thermischen Versuch.

Tabelle 15 (T 2.4.1) Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von DMSA an α-Terpinen (in % Umsatz bzg. auf einges. DMSA)

Addukt	(81)	(82)	Endo-Diels-Alder-Addukt
Belichtung	51,4%	28,5%	-
Dunkelversuch	-	-	-
thermisch 200°C	-	-	-

T 2.4.2 γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/α-Terpinen

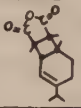
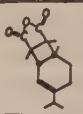
Die γ-Bestrahlungen wurden in Benzol in Gegenwart von BZPO durchgeführt. Erhalten wurden 3,2% (bzg. auf einges. DMSA) (81).

T 2.4.3 Zur Struktur der neuen Addukte

(81) und (82) ließen sich nicht mit Platinoxyd in Eisessig hydrieren. Auch gelang es nicht, die zugehörigen freien Adduktsäuren darzustellen, da diese augenblicklich wieder anhydridisierten. Die NMR-Spektren von (81) und (82) (Tab. 16) (T 2.4.3) enthalten keine an einer Doppelbindung ständige Methylgruppe. Ein Vergleich mit (75) und (77) ergibt, daß diese im Bereich 1,7-1,9 ppm (Tab.14)(T 2.2.3) liegen und durch Kopplung mit dem benachbarten Vinylproton aufgespalten sein müßte. (vgl. auch die Aufspaltung des Signals der allyl-ständigen Methylprotonen in (83) (T 2.5.1)) Die Integration ergibt für (81) und (82) ein Äthylenproton, damit handelt es sich bei ihnen nicht um Diels-Alder-Addukte (2 Äthylenprotonen), sondern um Co-C_4-cycload-

dukte an die Δ-6 Doppelbindung des α-Terpinens. Die Nichtaufspaltung der "DMSA"-Methylgruppen in (81) spricht für ein syn-, die starke Aufspaltung in (82) für ein anti-Co-C_4-cycloaddukt.

Tabelle 16 (T 2.4.3) NMR-Signale der DMSA/α-Terpinen Addukte

Formel	Äthylenprot. ppm *	Methylprot. ppm
 (81)	5,16-5,36 (1)**	1,00 1,09 1,16 1,21
 (82)	5,30-5,69 (1)	0,93 1,04 1,20 1,30 1,45

* TMS = 0
** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 2.4.4 Diskussion der Ergebnisse

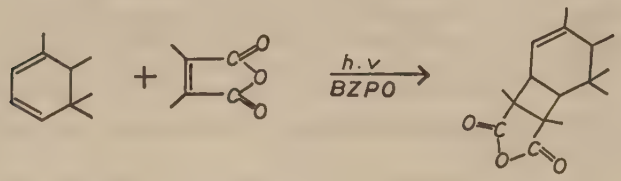
Auch im System DMSA/α-Terpinen liegt ein Molekülkomplex vor, der neben dem BZPO (17%) 83% des eingestrahlten Lichts absorbiert. Eine Diels-Alder-Reaktion läuft weder thermisch noch photosensibilisiert ab. Dieses beruht vermutlich auf der sterischen Behinderung der 1,4-Addition durch die an diesen Stellen befindliche Methyl- bzw. Isopropylgruppe.

T 2.5 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an α-Pyronen

T 2.5.1 Eigene Versuche

Eine $3{,}9 \cdot 10^{-1}$ molare Lösung von DMSA in einer 1:1-Mischung von α-Pyronen und Benzol wurde unter Zu-

gabe von BZPO 96 Stdn. belichtet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde in der üblichen Weise chromatographisch aufgearbeitet und ergab neben Benzpinakon (96% des eingesetzten BZPO) in nahezu quantitativer Ausbeute (83) vom Schmp. 137-38°C. Der analoge Dunkelversuch wie der bei 140°C durchgeführte thermische Versuch lieferten kein Addukt.



(83)

T 2.5.2 γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/α-Pyronen

Eine im Innenfeld der Co^{60}-Quelle 3 Tage belassene Probe von DMSA, BZPO und α-Pyronen in Benzol lieferte ebenfalls kein Addukt.

T 2.5.3 Zur Struktur von (83)

(83) ließ sich auch bei H_2-Drucken über 200 Atü nicht hydrieren. Der Versuch aus (83), die freie Säure zu gewinnen, schlug fehl, da die beim Ansäuern der alkalischen Lösung von (83) ausfallende Säure augenblicklich wieder anhydridiserte.

Im NMR-Spektrum (Tab.17) (T 2.6.1) liegt das Signal einer vinyl-ständigen Methylgruppe bei 1,75 ppm. Durch Kopplung mit einem ß-ständigen Vinylproton ist dieses aufgespalten. Die Δ 6-Doppelbindung ist also bei der Addition erhalten geblieben. Es erfolgte Co-C_4-cycloaddition an die Δ 4-Doppelbindung. (83) kommt somit die Struktur eines Bicyclo-[4.2.0]Δ^7-octen-

(2.3.5.5.6.7)-hexamethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu. Die Konfiguration von (83) konnte ich nicht aufklären.

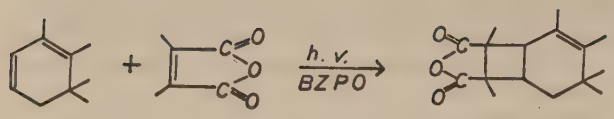
T 2.5.4 Diskussion

Auch zwischen α-Pyronen und DMSA liegt ein Molekülkomplex vor, welcher neben BZPO (24%) und α-Pyronen (15%), den größten Teil (61%) des Lichts absorbiert. Hier kommt es weder thermisch noch photochemisch zur Bildung von Diels-Alder-Addukten. Interessant ist neben der C_4-Cycloaddition an die unsubstituierte Doppelbindung das Auftreten von wiederum nur einer Konfiguration. Leider ist eine Jodlactonisierung wegen der Unlöslichkeit von (83) bei pH > 8 nicht möglich. Die beobachtete schnelle Anhydridisierung läßt jedoch in Übereinstimmung mit der bei C_4-syn-Addukten (vgl. (56) (Abb.5) (T 2.1.2)) gemachten Erfahrung eine syn-Konfiguration vermuten. Diese Annahme wird gestützt durch die am Modell nachweisbare gegenseitige sterische Behinderung der α-Pyronen- und DMSA-Methylgruppen beim anti-C_4-cycloaddukt.

T 2.6 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an ß-Pyronen

T 2.6.1 Eigene Versuche

Belichtet wurde wie im Falle des α-Pyronens eine $3{,}9 \cdot 10^{-1}$ molare Lösung von DMSA in einem 1:1-Gemisch von Benzol und ß-Pyronen in Gegenwart von BZPO 96 Stdn. bei 20°C. Die chromatographische Aufarbeitung der eingedampften Lösung ergab neben Di-ß-Pyronen und Benzpinakon (95% des einges. BZPO) (84) vom Schmp. 138-39°C (66%) (bzg. auf einges. DMSA).



(84)

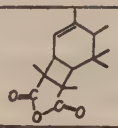
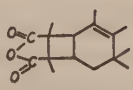
T 2.6.2 γ-Bestrahlungen des Systems DMSA/ß-Pyronen (84)

Die Co^{60}-γ-Bestrahlung ergab 11,5 g Di-ß-Pyronen und 0,9 g (84) (8,7%) (bzg. auf einges. DMSA).

T 2.6.3 Zur Struktur von (84)

(84) ließ sich wie (83) (T 2.5.3) bei 210 Atü Wasserstoffdruck nicht hydrieren. Das NMR-Spektrum von (84) zeigt keine Äthylenprotonen, dafür 2 vinylständige Methylgruppen (1,65 ppm). (Tab.17) (T 2.6.1) Daher läßt sich (84) die Struktur eines Bicyclo[4.2.0] Δ^5-octen-(2.3.4.5.6.6')-hexamethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zuordnen. Die Konfiguration von (84) konnte nicht aufgeklärt werden.

Tabelle 17 (T 2.6.1) NMR-Signale der Co-C_4-cycloaddukte von DMSA an α- und ß-Pyronen

Formel	Äthylenprot. ppm +	Methylprot. ppm
 (83)	5,32-5,21 (1)++	0,69 0,93 1,05 1,20 1,42 1,75
 (84)		0,92 1,09 1,20 1,52 1,65

\+ TMS = 0
++ In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 2.6.4 Diskussion

Die Absorptionsverhältnisse sind denen beim α-Pyronen/DMSA-System sehr ähnlich. Auch hier kommt es allein zur Bildung eines einzigen C_4-Co-cycloadukts.

T 2.7 Photosensibilisierte Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Cyclopentadien (CPD)

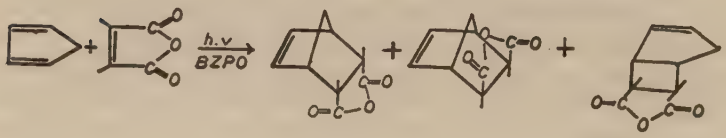
T 2.7.1 Eigene Versuche

Ich belichtete Lösungen von DMSA ($3{,}9 \cdot 10^{-1}$ molar) in CPD unter Zusatz von BZPO als Sensibilisator. Nach Abdest. des CPD arbeitete ich chromatographisch auf und erhielt neben dem von O. Diels und K. Alder [25] beschriebenen thermischen Addukt (85), Schmp. 158-59°, Lit. [25] 155°C, zwei neue 1:1-Addukte (87),

Schmp. 96-97°C und (86) Schmp. 150-51°C. Die entsprechende Aufarbeitung des Dunkelversuchs wie des beschriebenen thermischen Versuchs [25] ergab außer (85) keine weiteren Addukte. In Tab. 18 sind die Umsätze zu Addukt (in % bezogen auf eingesetztes DMSA) angegeben:

Tabelle 18 (T 2.7.1) Photo-Co-C_4- und C_6-Cycloadditionen von DMSA an CPD

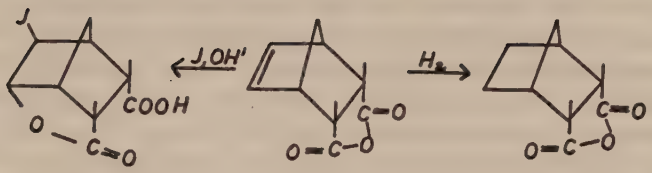
Addukt	(85)	(86)	(87)
Belichtungsversuch	8	20	9
Dunkelversuch	8	-	-
thermischer Versuch (100°C)	48	-	-



(85) (86) (87)

T 2.7.2 Struktur der Addukte

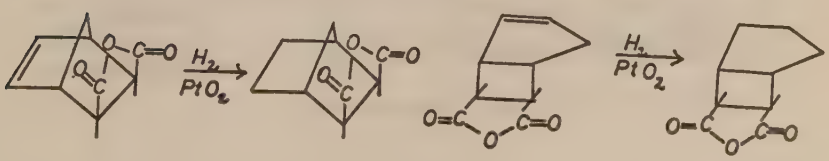
(85) konnte ich nach [85] in die Jodlactonsäure (88), Schmp. 197-98°C überführen, womit (85) entsprechend der von K. Alder und G. Stein [4] aufgestellten Regel endo-Konfiguration besitzt.



(88) (85) (89)

Das NMR-Spektrum von (85) (Tab.19) (T 2.7.2) spiegelt die für das Diels-Alder-Addukt erwartete Molekülsymmetrie (A_2B_2-System der Vinylprotonen) wieder. Unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff erhielt ich aus (85) das Hydrierungsprodukt (89), Schmp. 205-06°C. (85) kommt somit die Struktur eines endo-Bicyclo [2.2.1]Δ^5-hepten-(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu.

(86) ließ sich nicht in eine Jodlactonsäure überführen. Ihr NMR-Spektrum (Tab.19) (T 2.7.2) weist in Übereinstimmung mit (85) in vier verschiedenen Feldstärkebereichen Gruppensignale auf (A_2B_2-System der Vinylprotonen) und ließ sich unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (90), Schmp. 199-200°C hydrieren. (86) kommt somit die Struktur eines exo-Bicyclo [2.2.1]Δ^5-hepten-(2.3)-dimethyl-(2.3)-dicarbonsäureanhydrides zu.



(86) (90) (87) (91)

Das NMR-Spektrum von (87) (Tab. 19) (T 2.7.2) unterscheidet sich grundlegend von denen der Diels-Alder-Addukte (85) und (86). In Übereinstimmung mit der Asymmetrie im Falle eines C_4-Co-cycloadduks von DMSA an CPD werden die in (Tab.19) (T 2.7.2) wiedergegebenen Signale gefunden. (87) ließ sich unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu (91), Schmp. 118-19°C hydrieren. (91) ließ sich auch in 94 % Ausbeute durch BZPO-sensibilisierte Belichtung von Cyclopenten und DMSA in Benzol erhalten. (87) ließ sich nicht jodlactonisieren. Der Anhydridring von (87) geht im Gegensatz zu (57) und (69) nicht beim Stehen an der Luft zur Dicarbonsäure auf. (87) kommt daher die Struktur eines anti-Bicyclo[3.2.0]Δ^2-hepten-(6.7)-dimethyl-(6.7)-dicarbonsäureanhydrides zu.

Tabelle 19 (T 2.7.2) NMR-Signale der Co-C_4- und C_6-cycloaddukte von DMSA an CPD

Formel	Äthylenprot. ppm *	tert. Prot. ppm	Methylenprot. ppm	Methylprot. ppm
(85)	6,30-6,45 (2)** A_2B_2	2,95-3,11 (2)	1,77-1,90 (2)	1,47 (6) Singulett
(86)	6,39-6,52 (2) A_2B_2	3,09-3,27 (2)	1,50-1,68 (2)	1,13 (6) Singulett
(87)	5,61-6,17 (2) Multiplett	3,07-3,75 (2)	2,40-2,7 (2)	1,20 (6) Dublett
(91)		2,87-3,12 (2)	1,30-2,15 (6)	1,12 (6) Singulett

* TMS = 0
** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 2.7.3 Diskussion der Ergebnisse

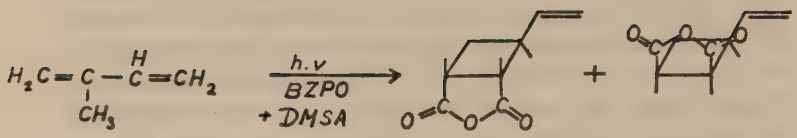
Im Vergleich zu der Photoreaktion von CHD-(1.3) mit DMSA zeigt sich beim CPD die schnellere Bildung von Diels-Alder-Addukten, (Belichtung in CPD als Lösungsmittel: 20% exo-Diels-Alder-Addukt (86) gegenüber 9% Co-C_4-cycloaddukt (87)). Auch hier führt die Photo-Co-C_6-cycloaddition bevorzugt zum exo-Addukt. Die stärkere Neigung des CPD verglichen mit CHD-(1.3) zur Photo-Diels-Alder-Addition ist in Übereinstimmung mit der von D. Craig [23] für die thermische Addition von MSA an CPD ($k = 9{,}2 \cdot 10^{10}$) und CHD-(1.3) ($k = 1{,}3 \cdot 10^{8}$) ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit.

Neben BZPO (56%) bekommt im System CPD/DMSA der CPD/DMSA-Molekülkomplex 44% des absorbierten Lichts. Eine selektive Einstrahlung in das BZPO war optisch nicht möglich.

T 2.8 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Isopren

T 2.8.1 Eigene Versuche

Ich belichtete $3{,}9 \cdot 10^{-1}$ molare Lösungen von DMSA in einem 1:1-Gemisch von Benzol und Isopren 5 Tage bei 24°C in Gegenwart von BZPO. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte 4 g (26%) (92), Schmp. 55-57°C sowie 5 g (32,5%) (93) vom Schmp. 93-94°C. (Umsatz bzg. auf einges. DMSA). Im entsprechenden Dunkelversuch wurde kein Addukt erhalten. Der thermische Versuch bei 180-200°C ergab nach chromatographischer Aufarbeitung nur uneinheitliche Öle.



(92) (93)

Tabelle 20 (T 2.8.1) NMR-Signale der DMSA/Isopren Addukte

Formel	Äthylenprot. ppm *	Methylenprot.	Methylprot.
(92)	4,95-6,20 (3)**	2,10-2,65 (2) AB	1,21 u.1,25 1,30(zus.9)
(93)	4,55-6,43 (3)	1,80-2,91 (2) AB	1,27 u.1,32 1,38 (9)

* TMS = 0
** In Klammern sind die Protonenzahlen angegeben.

T 2.8.2 Struktur der Addukte

Nach dem NMR-Spektrum von (92) (Tab. 20) (T 2.8.1) handelt es sich um ein Co-C4-cycloaddukt von DMSA an die methylierte Doppelbindung des Isoprens. (92) ließ sich nicht mit Jodlauge jodlactonisieren. Es hat also die Struktur eines 1.2.3-trimethyl-3-vinyl-(1.2)-dicarbonsäureanhydrids. (Vinylgruppe und Anhydridring in anti-Stellung).

Einen völlig analogen Aufbau zeigt das NMR-Spektrum von (93) (Tab.20) (T 2.8.1). Ihm kommt somit die gleiche Grundstruktur zu. (93) ist mit Jodlauge jodlactonisierbar. Ihm kommt folglich die Struktur eines

1.2.3-trimethyl-3-vinyl-(1.2)-dicarbonsäureanhydrides zu. Vinylgruppe und Anhydridring stehen auf der gleichen Seite des 4-Rings.

T 2.8.3 Diskussion

Bevor ich die photosensibilisierte Anlagerung von DMSA an Isopren durchführte, hatte ich wiederholt versucht, DMSA auch an Butadien zu addieren. Dabei erhielt ich das gesamte DMSA unverändert zurück. K. Kraft [68] hat im Arbeitskreis von G.O. Schenck die Addition von Durochinon an Butadien mit Erfolg durchgeführt. Die Anlagerung an Isopren gelang mir dagegen auf Anhieb.

Auch zwischen Isopren und DMSA besteht ein Molekülkomplex, welcher neben BZPO einen Teil des Lichts absorbiert. Die Bevorzugung der methylierten Doppelbindung des Isoprens für die Co-C_4-cycloaddition des DMSA befindet sich im Einklang mit der von P.D. Bartlett, L.K. Montgomery und B.Seidel [12] beobachteten entsprechenden thermischen Co-C_4-cycloaddition von 1,1-Dichlor-(2.2)-difluor-äthylen an Isopren. Die Addition an Isopren zeigt, daß die von mir mit cyclischen Dienen durchgeführten Co-C_4- und C_6-cycloadditionen auch auf acyclische Diene ausgedehnt werden können.

T3 Allgemeiner Teil

T3.1 Die Absorptionsverhältnisse

Ich benutzte Belichtungsapparaturen mit Einstrahlungsschächten aus Solidexglas (lichtdurchlässig ab ca. $37 \cdot 10^3 cm^{-1}$). Unter diesen Einstrahlungsbedingungen absorbieren sowohl das BZPO als auch der Dien/MSA bzw. Dien/DMSA-Molekülkomplex Licht. Eine selekt ive Einstrahlung mit Hilfe von Lichtfiltern war nicht möglich. Die Absorptionskurven der Komplexe wurden für die verschiedenen Systeme durch Lösen des Philodiens in reinem Dien und Kompensation der Dien-Absorption gemessen. Das Absorptionsmaximum konnte auch bei Verwendung von Spezialküvetten (d = 0.01 cm) wegen der Eigenabsorption des Diens nicht bestimmt werden.

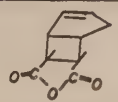
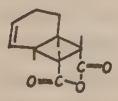
Es war zu klären, ob bei Arbeiten in benzolischer Lösung neben dem Philodien/Dien-Molekülkomplex auch der Philodien/Benzol-Komplex vorliegt. Dazu wurden für die jeweiligen Arbeitskonzentrationen die Absorptionskanten der Philodien/Benzol-Komplexe gemessen. Wurde nun diesen Lösungen die der Versuchskonzentration entsprechende Menge Dien zugesetzt, so wurde eine stark bathochrome Verschiebung der Absorptionskante (die Lösungen färbten sich in vielen Fällen gelb) beobachtet. Da die Diene selbst in diesem Bereich nicht absorbieren, muß auf das Vorliegen von Philodien/Dien-Komplexen auch in benzolischer Lösung geschlossen werden.

T3.2 Thermische Umlagerungsversuche einiger Co-C_4-cycloaddukte

G.O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg und C.H. Krauch [69] fanden bei der photosens. Dimerisation des CHD-(1.3) neben dem exo-Diels-Alder-Dimeren zwei Cyclobuta-Dimere (3) und (4), welche sich thermisch quantitativ (TO.2.1.1) in die Diels-Alder-Dimeren (6) bzw. (7) umlagern ließen.

Da die von mir erhaltenen 4-Ring-Addukte von MSA und DMSA an Diene ebenfalls eine Cyclobutanbindung enthalten, welche durch eine allylständige Doppelbindung aktiviert ist, wäre auch hier eine thermische Umlagerung zu Diels-Alder-Addukten denkbar (Tab.21).

Tabelle 21 (T3.2) Versuche zur thermischen Umlagerung einiger Co-C_4-cycloaddukte

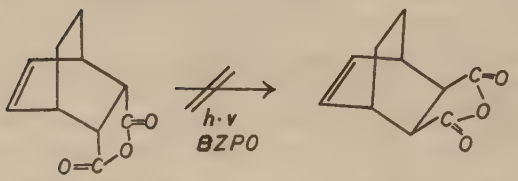
(Formel)	Schmp. °C	Erhitzg.-Temp. °C
 (87) (T.2.7.1)	96-97°	150-180°
(56) (T2.1.1)	101°	150°
 (55) (T2.1.1)	86°	140°

Erhitzungszeit: 5 Stdn.

Die Co-C_4-cycloaddukte der obigen Tabelle wurden jeweils 5 Stdn. unter Argon im Einschlußrohr erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch auf Isomerisierungsprodukte geprüft. Es wurden keine Veränderungen beobachtet. Höhere Temperaturen als die in Tab. 21 angegebenen, führten zu Zersetzung der Addukte unter Bildung gefärbter Produkte.

T3.3 Versuch zur Photoisomerisierung des MSA/CHD-(1.3) endo-Diels-Alder-Addukts (42) (E 1.5.4)

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß das exo-Diels-Alder-Addukt durch Photoisomerisierung aus dem endo-Addukt gebildet wurde, strahlte ich unter den gleichen Bedingungen wie im photosynthetischen Versuch 24 Stdn. in eine Lösung von (42) ($4{,}2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) CHD-(1.3) (5,6 Mol/l) und BZPO ($2{,}8 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) in Aceton ein. Es wurde keine Photoisomerisierung von (42) zu (45) beobachtet.



(42) (45)

T4 Zusammenfassende Beobachtungen

T4.1 Substituenteneinfluß am Philodien (Vergleich der Photo-Co-cycloaddition von MSA (T1) mit der von DMSA (T2))

Bei der Photo-Co-cycloaddition von MSA an Cyclodiene kommt es (sieht man von dem nur in sehr geringer Menge (1,7% des einges.MSA) erhaltenen (23) (T1.2.3) ab), im wesentlichen zur Bildung von Co-C_6-cycloaddukten. Als Photoprodukte wurden vorwiegend die exo-Diels-Alder-Addukte ((22) (T1.2.3), (45) (T1.5.2)) erhalten.

Die Photo-Co-cycloaddition von DMSA an Diene führte im Gegensatz hierzu ausschließlich oder bevorzugt zu Co-C_4-cycloaddukten. So wurden beim α-Terpinen (T2.4), α-Pyronen (T2.5), ß-Pyronen (T2.6) und Isopren (T2.8) allein Co-C_4-cycloaddukte gebildet. In anderen Fällen läuft die Co-C_4-cycloaddition bevorzugt ab, so beim CHD-(1.3) (T2.1) unter Bildung von (55), (56) und (57) (zus. = 90% Umsatz bezogen auf einges. DMSA) neben nur 5,6% des exo-Diels-Alder-Addukts (54). Ähnlich liegen die Verhältnisse beim CPD (T2.7).

Eine kürzlich erschienene Arbeit von J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert [62] untersucht den Substituenteneinfluß an Philodienen bei der thermischen Diels-Alder-Reaktion. Die Autoren teilen darin mit, daß die Addition von MSA an CPD 190 mal schneller abläuft als die von DMSA. - Ähnliche Verhältnisse sind von den Diels-Alder-Reaktionen mit CHD-(1.3) bekannt: Während die Addition (vgl. T2.0) von MSA bei Zimmertemperatur spontan und unter Selbsterwärmung [24] abläuft, läßt sich DMSA nur unter extremen Bedingungen (200°C, 5 Stdn.) nach einem von

K. Ziegler, G.O. Schenck und E.W. Krockow [99] beschriebenem Verfahren in guter Ausbeute mit CHD-(1.3) zum Diels-Alder-Addukt umsetzen.

J. Sauer et al [62] führen die mangelnde Bereitschaft des DMSA zu thermischen Diels-Alder-Reaktionen sowohl auf den + I-Effekt wie auf den sterischen Effekt der beiden Methylgruppen zurück. Systematische Untersuchungen der RG-Konstanten einer großen Zahl von Philodien/Dien-Systemen veranlassen die Autoren zu dem Schluß, daß die Reaktion um so schneller abläuft, je elektronenreicher das Dien und je elektronenärmer das Dienophil ist. Der + I-Effekt führt zu einer Elektronenanreicherung der Dienophil-Doppelbindung und setzt damit die Elektronenacceptorstärke des Dienophils herab.

Im Gegensatz zu der Vorstellung, daß der + I-Effekt für die mangelnde Reaktionsfähigkeit der Diels-Alder-Reaktion des DMSA verantwortlich zu machen sei, stehen die von S.-P. Mannsfeld [47] und W. Hartmann [38] durchgeführten Photo-Co-C_4-cycloadditionen von DMSA an Monoolefine, welche sehr glatt ablaufen und oftmals, wegen der geringeren Copolymerisationsrate, bessere Ergebnisse liefern, als die Co-C_4-cycloadditionen mit MSA. Anscheinend spielt das DMSA bzw. MSA auch bei der Co-C_4-cycloaddition [38] +, also wie bei der Diels-Alder-Reaktion, die Rolle des Elektronenacceptors. Es ist daher nicht einzusehen, warum bei der von mir untersuchten Photo-Co-cycloaddition vom DMSA (T 2.1) im Vergleich zu der von MSA (T 1.5) an CHD-(1.3) die Photo-Co-C_4-cycload-

---

+) Die bei der thermischen MSA/Olefin-Copolymerisation beobachtete streng alternierende Folge von MSA und Olefin wird von P.D. Bartlett und K. Nozaki [13] ebenfalls auf die Elektronendonatoreigenschaft des Olefins und die Elektronenacceptoreigenschaft des MSA zurückgeführt.

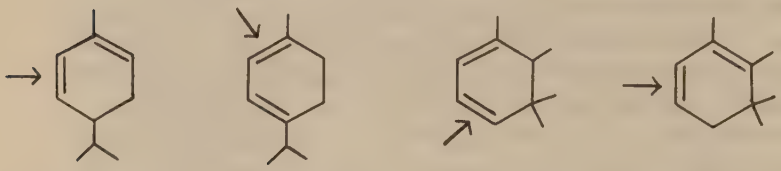
dition vor der Photo-Co-C_6-cycloaddition den Vorrang genießt. Vielmehr sollte der + I-Effekt für beide Cycloadditionsarten in ähnlichem Maß ungünstig sein. Folgende Überlegungen könnten zu einer Klärung beitragen:

Auf Grund kinetischer Daten (E_A, $\triangle H^{\neq}$ und $\triangle S^{\neq}$) kommt J. Sauer [61] zu dem Schluß, daß es sich bei der thermischen Diels-Alder-Reaktion um einen synchronen, einstufigen Reaktionsmechanismus handelt. Dies wird unter anderem von den Autoren aus den in allen Beispielen erhaltenen stark negativen Aktivierungsentropien ($-\triangle S^{\neq}$) geschlossen. Daher muß für die Diels-Alder-Reaktion ein hochsymmetrischer Übergangszustand angenommen werden. Die geringe Reaktivität des DMSA bei der Diels-Alder-Reaktion ließe sich dann dadurch erklären, daß die raumbeanspruchenden Methylgruppen in ihren Schwingungen und Rotationen im Übergangszustand eingefroren werden müßten. Tatsächlich deutet sich dies im Verhältnis der Aktivierungsentropien der thermischen Reaktion von MSA und DMSA mit Cyclopentadien an: MSA/CPD $\triangle S^{\neq} = -33$ kcal Mol^{-1}, DMSA/CPD $\triangle S^{\neq} = -39$ kcal Mol^{-1}. In der Neigung des DMSA zu Photo-Co-C_4-cycloaddition liegt also möglicherweise bereits ein Hinweis für die prinzipielle Andersartigkeit des Mechanismus beider Cycloadditionsarten. So ließe sich z.B. der Unterschied dadurch deuten, daß ein einstufiger Synchronmechanismus für die Photo-Co-C_6-cycloaddition, ein Zweistufenmechanismus jedoch für die Photo-Co-C_4-cycloaddition angenommen wird.

T4.2 Substituenteneinfluß am Dien

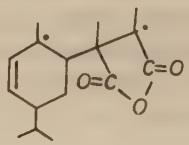
T4.2.1 Selektivität der Doppelbindungsaddition

Abb. 6 zeigt die Selektivität des Angriffs der Co-C_4-cycloaddition von DMSA an substituierte 1.3-Cyclohexadiene:



α-Phellandren α-Terpinen α-Pyronen ß-Pyronen

Es fällt auf, daß die Photo-Co-C_4-cycloaddition jeweils an die am wenigsten alkylsubstituierte Doppelbindung erfolgt. Formuliert man hierfür einen Zweistufenmechanismus (womit sich ein Teil der exp. Befunde zwanglos deuten ließe, vgl. (T6.2)) so sollte nach den Gesetzen der Radikalstabilität derjenige nach dem ersten Reaktionsschritt erhältliche biradikalische Übergangszustand energetisch bevorzugt sein, dessen eine Radikalstelle im C_6-Ring durch einen Alkylsubstituenten z.B. die Methylgruppe des ∝-Phellandrens



stabilisiert ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse in den übrigen Beispielen. Illustriert man sich den Verlauf der Addition an Hand von Dreiding-Modellen, so beobachtet man in jedem Fall Konformationsänderungen

der Alkylsubstituten im C_6-Ring. (äquatorial - axial Verschiebung und umgekehrt). Solche Konformationsänderungen sind mit Änderungen der freien Energie ΔF verbunden. So finden sich für die äquatorial - axial-Verschiebung in der Literatur [7] für eine Methylgruppe $\Delta F = 1{,}8$ kcal, für eine Isopropylgruppe $\Delta F = 2{,}1$ kcal. Hierin könnte eine Erklärung dafür liegen, daß die Addition stets an die am wenigsten alkylsubstituierte Doppelbindung verläuft: sie vermeidet die bei der Addition an die substituierte Doppelbindung erforderliche Umklappung der dort befindlichen Substituenten. Mit welchem zusätzlichen Energiebetrag eine solche Addition verbunden ist, läßt sich jedoch schlecht abschätzen. Dazu müssen auch alle übrigen Konformationsänderungen von Substituenten am Ring, welche mit der Addition verbunden sind, berücksichtigt werden. Es kann angenommen werden, daß die hieraus resultierende energetische Begünstigung der Addition an die am wenigsten substituierte Doppelbindung, den durch Radikalstabilisierung (siehe oben) erhältlichen Energiegewinn überkompensiert.

Tatsächlich erfolgt im Gegensatz hierzu die Co-C_4-cycloaddition von DMSA an das offenkettige Isopren nur an die methylierte Doppelbindung. Hier ist die Stabilisierung des biradikalischen Übergangszustandes durch die Methylgruppe allein für die Addition maßgebend, da die entsprechenden Konformeren keine Energieunterschiede zeigen.

T4.3 Zur Stereoselektivität der Adduktbildung

Die Photo-Co-C_6-cycloaddition von MSA und DMSA an Cyclodiene führt allein zur Bildung der exo-Co-C_6-cycloaddukte.

Bei der Photo-Co-C_4-cycloaddition konnte außer

des selektiven Angriffs an die unsubstituierte Doppelbindung (T4.2.1) kein stereoselektives Prinzip der Addition beobachtet werden. So wurde im Falle des CPD nur eines (87) von drei möglichen (anti, syn, transverknüpft) Co-C_4-cycloaddukten erhalten (T2.7.1), im Falle des CHD-(1.3) jedoch alle drei Stereoisomeren (55), (56) und (57) (T2.2.1) +).

Während die Co-C_4-cycloaddition von DMSA an α-Phellandren, α-Pyronen und ß-Pyronen nur ein Stereoisomeres ergab, wurden im Falle des α-Terpinens und Isoprens wiederum zwei Stereoisomere (syn und anti) erhalten. Transverknüpfte Co-C_4-cycloaddukte konnten nur im Falle des CHD-(1.3), CHD-(1.4) und Cyclohexen erhalten werden. R. Robson, P.W. Grubb und J.A.Barltrop [59] deuten die Bildung transverknüpfter C_4-Co-cycloadduktedurch Konformationsänderungen des C_6-Rings nach dem ersten Reaktionsschritt (vgl. T7). So wird erklärlich, daß beim CPD aus Gründen der Ringspannung keine transverknüpften Addukte erhalten wurden. Man kann sich vorstellen, daß bei den substituierten 1,3-Cyclohexadienen die mit Konformationsänderungen des C_6-Ringes verbundenen e/a-Umklappungen der Alkylsubstituenten einer trans-Verknüpfung entgegen wirken.

T 4.3.1 Beeinflußung der Stereoselektivität der Adduktbildung durch Variation der Versuchsbedingungen

Um einen Einblick in den Mechanismus der Co-C_4- und C_6-cycloaddition von Philodienen an Diene zu be-

---

+) Diese Befunde befinden sich in Übereinstimmung mit der Photodimerisation des CPD [81] (ein C_4-Dimeres (12) (TO.2.1.1) und des CHD-(1.3) (zwei C_4-Dimere: (3) und (4) (TO.2.1.1) [69]

kommen habe ich die Abhängigkeit der Co-cycloaddition von DMSA an CPD und CHD-(1.3) von den Reaktionsbedingungen untersucht. +)

Tabelle 22 (T4.3.1) Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung im System CPD/DMSA

Lösungsmittel	C_4-anti (87) %	C_6-exo (86) %	Copolym. %
Dioxan	60	10	30
Aceton	88	5	-
Acetonitril	88	5	-

Konzentrationen: DMSA = $4{,}0 \cdot 10^{-1}$ Mol/l, CPD + 4,9 Mol/l, BZPO = $2{,}2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l. Belichtungszeit: 96 Stdn.

Das exo-Diels-Alder-Addukt wurde sowohl in unpolaren (Benzol, Dioxan) als auch in polaren Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril) erhalten, jedoch mit um die Hälfte vermindertem Umsatz. Interessant ist, daß in polaren Lösungsmitteln keine Copolymerisation mehr beobachtet wird. Statt dessen wird mehr Co-C_4-cycloaddukt gebildet. Der Gesamtumsatz von einges. DMSA zu Produkten liegt in der gleichen Größenordnung.

+) Falls nicht anders vermerkt wurde durch Solidexglas (lichtdurchlässig $Y < 37 \cdot 10^3$ cm^{-1}) bei 20°C belichtet. %-Angaben bedeuten % Umsatz an eingesetztem DMSA zu 1:1-Addukt bzw. DMSA/Dien-1:1-Copolymeren. Die parallel laufende Photodimerisation der Diene wurde in den Tabellen nicht aufgeführt. Charakterisierung der DMSA/Dien-1:1-Copolymeren: Unlöslichkeit in Benzol und Chloroform, löslich in 2n NaOH. Analyse, Molgew.(Rast)$\sim$1000. Undef.Schmp.

Tabelle 23 (T4.3.1) Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung im System DMSA/CHD-(1.3)

Vers. Nr.	Lösungs-mittel	C_6-exo (54) %	C_4-anti (55) %	C_4-syn (56) %	C_4-trans-verk.(57) %	Co-polym. %
1	Benzol	5	30	26	34	-
2	Aceton	5	44	9	27	-

Konzentrationen: DMSA = $6,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/l; CHD-(1.3) = 4,5 Mol/l. BZPO = $2,6 \cdot 10^{-1}$ Mol/l; Belichtungszeit: 120 Stdn.

Während im System CPD/DMSA nur jeweils ein Co-C_4-cycloaddukt erhalten wurde (Tab. 23) (T4.3.1), führte die Belichtung des Systems DMSA/CHD-(1.3) in Benzol und Aceton zu 3 stereoisomeren Co-C_4-cycloaddukten (54), (55) und (56). Die Produktverteilung ist, wie Tab. 23, zeigt, vom Lösungsmittel abhängig.

Tabelle 24 (T4.3.1) Sensibilisatorabhängigkeit der Produktbildung im System DMSA/CPD

Vers. Nr.	Sens. Mol/l	Lösungs-mittel	C_4-anti (87) %	C_6-exo (86) %	C_6-endo (85) %	Copolym. %
1	BZPO $2,2 \cdot 10^{-1}$	Dioxan	60	10	-	30
2	-	Dioxan	35	6	3	50
3	-	Aceton	30	7	3	50
4	Benzil $2,2 \cdot 10^{-1}$	Dioxan	65	16	5	15

Konzentrationen: DMSA = $4,0 \cdot 10^{-1}$ Mol/l; CPD = 4,9 Mol/l; Belichtungszeit: 96 Stdn.

Ohne Sensibilisator (Tab. 24, Vers.2 und 3) wird der Umsatz zu Co-C_6- als auch zu Co-C_4-cycloaddukt etwa um den Faktor 0,5 erniedrigt. Dagegen kommt es zu einem Anstieg der Copolymerisation von DMSA und CPD.

Wie Vers.1 und 4 (Tab.24) zeigen, ist der Umsatz zu Addukt innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Natur des Sensibilisators.

Tabelle 25 (T4.3.1) Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung im System DMSA/CPD

DMSA Mol/l	CPD Mol/l	Lösungs-mittel	C_4-anti (87) %	C_6-exo (86) %	C_6-endo (85) %	Co-polym. %
$2,8 \cdot 10^{-1}$	1,2	Dioxan	73	15	3	-
$4,0 \cdot 10^{-1}$	4,9	Dioxan	60	10	-	30
" "	12,0 (100%)	CPD	9	20	8	60

Konzentration des BZPO: $2,2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l.
Belichtungszeit: 96 Stdn.

Die Erhöhung der Konzentration des Diens führt zu einem Anstieg der Copolymerenbildung. Während die Bildung des exo-Diels-Alder-Addukts hierdurch nur unwesentlich beeinflußt wird, geht die Co-C_4-cycloadduktbildung zurück.

Tabelle 26 (T4.3.1) Einfluß von Naphthalin auf die Produktbildung im System DMSA/CPD

Naphthal. Mol/l	Lösungs-mittel	C_4-anti (87) %	C_6-exo (86) %	C_6-endo (85) %	Copolym. %
-	Dioxan	35	6	3	50
$6,0 \cdot 10^{-2}$	" "	11	3	4	80

Konzentrationen: DMSA = $4,0 \cdot 10^{-1}$ Mol/l, CPD = 4,9 Mol/l
Belichtungszeit: 96 Stdn.

Der Umsatz zum exo-Diels-Alder-Addukt sowie zum Co-C_4-cycloaddukt läßt sich durch Zusatz von Naphthalin ($6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) merklich zurückdrängen. Die Copolymerisation wird offenbar durch den Naphthalin-Zusatz nicht beeinflußt, deshalb steigt ihr Anteil am Reaktionsgeschehen scheinbar an.

Tabelle 27 (T4.3.1) Einstrahlung in das System DMSA/CPD durch Rappoldt-Filter [57] im Vergleich zur Einstrahlung durch Solidexglas *

BZPO Mol/l	Lösungs-mittel	Einstrahlung	C_4-anti (87) %	C_6-exo (86) %	C_6-endo (85) %	Copolym. %
$2,2 \cdot 10^{-1}$	Dioxan	Solidex $38,5 \cdot 10^3 cm^{-1}$	60	10	-	30
$4,0 \cdot 10^{-1}$	Dioxan	Rappoldt $30 \cdot 10^3 cm^{-1}$	50	12	3	10

Konzentrationen: DMSA = $4,0 \cdot 10^{-1}$ Mol/l, CPD = 4,9 Mol/l
Belichtungszeit: 96 Stdn.

* Bei den in Tab.27 (T4.3.1) benutzten Konzentrationen von DMSA und CPD werden im ungefilterten Versuch 60% des Lichts vom BZPO und 40% vom DMSA/CPD-Molekülkomplex absorbiert. Dagegen absorbiert der Komplex im Filterversuch nur 10%, das BZPO jedoch 90% des eingestrahlten Lichts.

Versuche, durch Erhöhung der BZPO-Konzentration (c= $4,0 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) und Einstrahlung durch Filter ($\nu < 30 \cdot 10^3 cm^{-1}$) bevorzugt in das BZPO einzustrahlen, erbrachten außer einer Erniedrigung der Copolymerisationsrate keine wesentlichen Änderungen der Produktverteilung.

T 5 Zum Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion

T 5.1 Die thermische Diels-Alder-Reaktion

Thermische Diels-Alder-Reaktionen verlaufen nach den Arbeiten früherer Autoren (mechanistisch und brutto) bimolekular [96] [43] [90] sowie in vielen Fällen stereoselektiv [4] [90].

Während R.B. Woodward und Th. Katz [96] einen zweistufigen Verlauf der Reaktion annehmen, kommt J. Sauer [61] auf Grund reaktionskinetischer Daten ($\Delta H^{\neq}$, E_A und $\Delta S^{\neq}$) sowie der geringen Lösungsmittelabhängigkeit der RG-Konstanten einer großen Zahl von Philodien/Dien-Systemen zu dem Schluß, daß es sich um einen unsymmetrischen Synchronmechanismus mit hochgeordnetem Übergangszustand handeln muß (vgl. T 4.1). Eine zweistufige Formulierung ist, wie Sauer ausdrücklich betont, nur mit der Zusatzhypothese einer Einschränkung der freien Drehbarkeit vernünftig.

K. Alder und G. Stein [4] erklären die ausschließliche Bildung der endo-Addukte, zum Beispiel bei der Addition von MSA an CPD und CHD-(1,3), durch die Reaktion von Philodien und Dien aus Molekülkomplexen mit maximaler Überlappung der "ungesättigten Zentren".

Die bei Zugabe von MSA und anderer Philodiene zu Lösungen des Diens in vielen Fällen zu beobachtende Gelbfärbung wird einem solchen Molekülkomplex als Zwischenstufe bei der Bildung des Diels-Alder-Addukts zugeschrieben.+) Nach J. Sauer [61] kann man jedoch grundsätzlich die mechanische Alternative nicht ausschließen, daß die Bildung eines Molekülkomplexes

---

+) Eine Zusammenfassung bringt M.C. Kloetzel, "Organic Reactions", Vol. IV, John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. 1948, 9.

("charge-transfer"-Komplexes) als Konkurrenzreaktion im Nebenschluß zur Diels-Alder-Reaktion auftritt und nicht zum Reaktionserfolg führt. Die Formalkinetik ist für beide mechanistischen Möglichkeiten die gleiche.

Ein neuartiger Aspekt thermischer Diels-Alder-Reaktionen wurde kürzlich von G.O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg und C.H. Krauch [69] mitgeteilt. Am Beispiel der Photodimerisation des CHD-(1.3) zum exo-Diels-Alder-Addukt (5) (T 0.2.1.1) wurde eine Photosensibilisierung durch das CHD-(1.3) selbst (Substratrelaismechanismus) angenommen. Dies gab Anlaß zusammen mit der aus der Literatur bekannten verhältnismäßigen Unempfindlichkeit vieler thermischer Diels-Alder-Reaktionen gegenüber potentiellen Katalysatoren wie $AlCl_3$ und BF_3 [97] [98] auch in diesen Systemen das Vorliegen von Substratrelaismechanismen anzunehmen.

T 5.2 Photochemische und photosensibilisierte Reaktionen unter Bildung von Diels-Alder-Addukten

Die direkt photochemisch und photosensibilisiert erhaltenen Co-C_6-cycloaddukte von MSA und DMSA an Diene haben in fast allen Fällen exo-Konfiguration. Dieses ist überraschend und zeigt, daß zumindest die Photo-Co-C_6-cycloadditionen sehr wahrscheinlich nicht aus dem oben beschriebenen Orientierungskomplex von Alder und Stein [4] erfolgt; dieser sollte auch nach photochemischer Anregung zu einer endo-Konfiguration des Addukts führen.

Geht man von der Annahme aus, daß ein solcher "endo-Komplex" in der Lösung vorgebildet ist, so sollte die Anregung durch Licht eine gezielte Reaktion aus dem Komplex unter Bildung der endo-Addukte ermöglichen. +) Nach dem Franck-Condon-Prinzip führt die Anregung des Komplexes im ersten Moment lediglich zu einer Verschiebung der Elektronen, nicht aber zu einer Verschiebung der Kernpositionen innerhalb des Komplexes.

Die Reaktion aus dem Komplex sollte bei den in den Belichtungsversuchen üblichen relativ niedrigen Temperaturen (-80°C bis + 20°C), bei denen solche Komplexe noch genügend stabil sind, sogar eher zu erwarten sei n als bei den vergleichsweise höheren Temperaturen der thermischen Diels-Alder-Reaktionen.

Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Photo-Co-C_6-cycloaddition spricht für einen unpolaren Synchronmechanismus. Auffallend ist die Neigung des MSA zu Photo-Co-C_6-cycloadditionen im Gegensatz zu der des DMSA zu Co-C_4-cycloadditionen.

Da für die Photo-Co-C_4-cycloaddition Grund zu der Annahme eines Zweistufenmechanismus besteht (T 6.2), ist auch dieser Unterschied der Reaktion von MSA und DMSA (T 4.1) mit einem einstufigen Synchronmechanismus in Übereinstimmung.

T 6 Zum Mechanismus der Co-C_4-cycloadditionen von Philodienen an 1.3-Diene

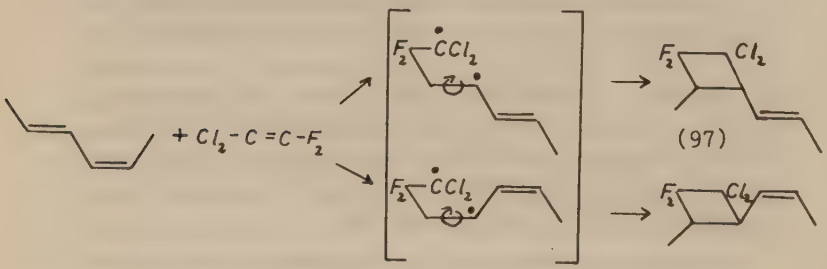
T 6.1 Thermische Co-C_4-cycloadditionen

L.K. Montgomery, K. Schueller und P.D. Bartlett [49] fordern für die thermischen Co-C_4-cycloadditionen von 1.1-Dichlor-(2.2)-difluoräthylen (94) an trans/cis-Piperylen (95) einen radikalischen Zweistu-

+) Nach D. Bryce-Smith und J.E.Lodge [18] führt die photochemische Anregung solcher Komplexe im Gegensatz zu früheren Auffassungen zu einer Stabilisierung des Komplexes.

fenmechanismus (Abb.7). Die Reaktion von (94) und (98) führte zu den Stereoisomeren (97) und (98). Ihre Entstehung läßt sich nur durch Annahme einer Rotation um die substituierte Bindung des biradikalischen Zwischenprodukts (96) erklären.

Abbildung 7



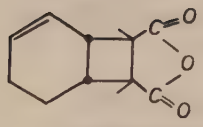
(94) (95) (96) (98)

T 6.2 Photo-Co-C_4-cycloadditionen

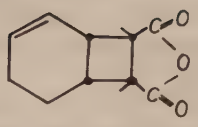
In den von mir untersuchten Systemen laufen neben Photo-Co-C_4-cycloadditionen in vielen Fällen auch photosensibilisierte und thermische Diels-Alder-Reaktionen ab. Dieses ist bereits von Photo-Homocyclomerisationen der 1.3-Diene aus der Literatur bekannt [47] [69] [35] [34] [37].

Für 1:1-Co-C_4-cycloaddukte von DMSA an CHD-(1.3) sind 12 (Abb.8) Stereoisomere denkbar, berücksichtigt man die von P. de Mayo, R.W. Yip und S.T. Reid [48] erstmals bei der Photo-Co-C_4-cycloaddition von Maleinsäuredimethylester an Cyclohexen erhaltenen trans-verknüpften 4-Ringe:

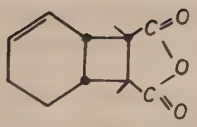
Abbildung 8



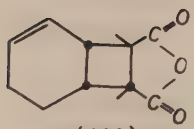
(55)



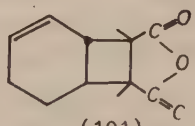
(56)



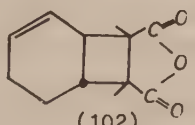
(99)



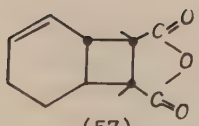
(100)



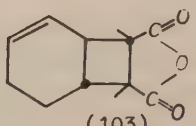
(101)



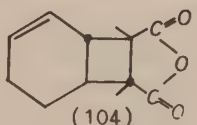
(102)



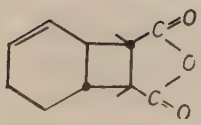
(57)



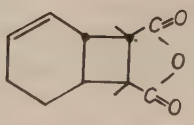
(103)



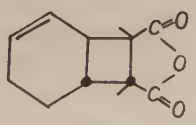
(104)



(105)



(106)



(107)

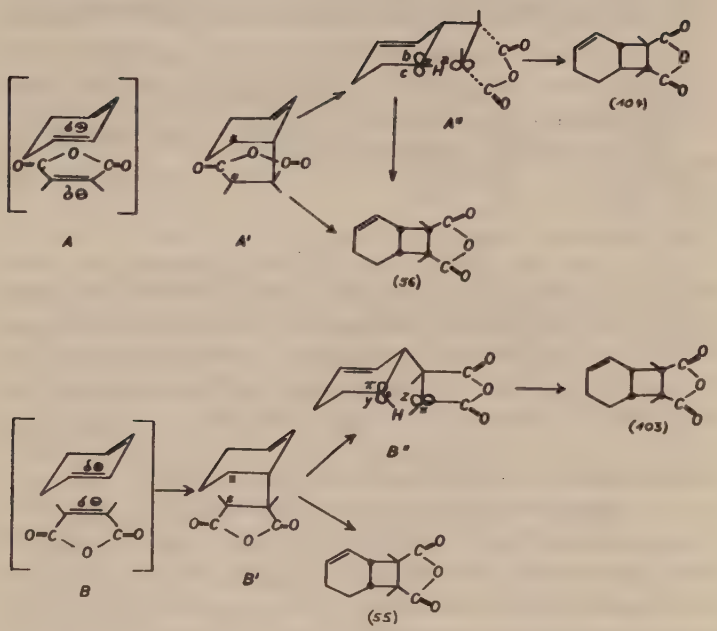
Geht man davon aus, daß trans-Verknüpfungen von 4- und 5-Ring aus Ringspannungsgründen wenig wahrscheinlich sind, so verbleiben noch 6 denkbare Stereoisomere, von denen ich (55), (56) und (57) durch Photo-Co-C_4-Addition von DMSA an CHD-(1.3) gewinnen konnte.

Die Bildung des transverknüpften Addukts (57) kann als deutlicher Hinweis auf die Zweistufigkeit auch der Photo-Co-C_4-cycloaddition gewertet werden.

R. Robson, P.W. Grubb und J.A. Barltrop [59] erhielten durch Einstrahlung in den Molekülkomplex von Cyclohexen und MSA (γ max: $35 \cdot 10^3 cm^{-1}$) in Cyclohexen ebenfalls drei stereoisomere 1:1-Co-cycloaddukte, für welche sie auf Grund von Abbaureaktionen die mit den Formelbildern von (55), (56) und (57) konfigurationsgleichen Strukturen bewiesen.

Nach Ansicht der Autoren liegen zwei räumlich verschiedene Molekülkomplexe ("charge-transfer"-Komplexe) A und B in der Lösung vor, deren Anregung durch Lichtabsorption zu entsprechenden Adduktbiradikalen A' und B' führt. Das von den Autoren vorgeschlagene Reaktionsschema habe ich, auf das System DMSA/CHD-(1.3) übertragen, dargestellt:

Abbildung 9

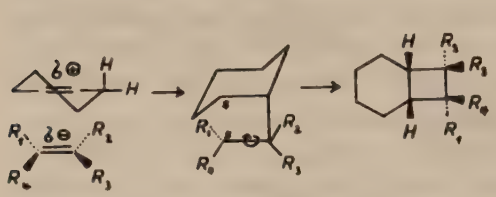


A' ergibt durch direkte Kombination der Radikalstellen (56), B' entsprechend (55). Im Biradikal A' bestehen große "non-bonded-interactions" zwischen dem Anhydridring und den Wasserstoffatomen des C_6-Rings, woraus nach Meinung der Autoren eine starke Tendenz des axial substituierten Biradikals A' resultiert, durch Ringinversion in die äquatorial substituierte Konfiguration A" überzugehen. Für die Überlappung der p-Radikalorbitale in A" bestehen die Alternativen a-b sowie a-c, die daraus hervorgehenden Addukte wären (56) bzw. (104) oder (105).

Ringinversion von B', obwohl weniger wahrscheinlich (sehr kleine "non-bonded interactions" zwischen C6-Ring H-Atomen und Anhydridring) soll zu B" führen, aus welchem die Addukte (55) bzw. (103) oder (57) resultieren.

Durch Einstrahlung in den Maleinsäuredinitril/Cyclohexen-Komplex C erhielten die Autoren neben Ia und Ib auch das cis-trans-Isomere Ic. Die Bildung von Ic setzt eine intermediäre Rotation um die Einfachbin-

dung zwischen den beiden Dinitrilgruppen in C voraus und beweist damit die Zweistufigkeit der Reaktion:



	R_1	R_2	R_3	R_4
a	H	H	CN	CN
b	CN	CN	H	H
c	CN	H	CN	H

C C' Ia-c

Auf den ersten Blick geht von dieser Theorie eine gewisse Überzeugungskraft aus. Sie vermag vor allem schlüssig das Zustandekommen der "trans-Verknüpfung" zu erklären. Überträgt man diese Deutung jedoch auf das von mir untersuchte System DMSA/CHD-(1.3), so bleibt z.B. unverständlich, warum hier zwei räumlich verschiedene Molekülkomplexe A und B (Abb.9) (T 6.2) in der Lösung vorliegen sollen. Im Gegensatz zum Cyclohexen liegt hier noch eine weitere Doppelbindung vor, welche nach dem Prinzip maximaler $\overline{\pi}$-Orbitalüberlappung eine Komplexformierung begünstigen sollte. Weiter ist nicht einzusehen, wie die Schritte A' → A" bzw. B' → B", d.h. die Konformationsänderung des C_6-Rings in Anwesenheit einer zusätzlichen, die Starrheit des Ringes erhöhenden Doppelbindung noch möglich sein soll. Schließlich wird ein weiterer Punkt von den Autoren nicht diskutiert:

Die Einstrahlung erfolgt in ihren Versuchen selektiv durch Filter in den Komplex, d.h. der Komplex selbst wird angeregt. Überprüft man die Stoffbilanz, so sind ca. 30% des eingesetzten MSA zu 1:1-Addukt umgesetzt worden. Der fehlende Rest besteht aus nicht monomerem (wahrscheinlich polymerem) Material. Es erhebt sich der Verdacht, daß die Direktanregung des Molekülkomplexes größtenteils zu Copolymerisation führt. Im System DMSA/CPD erhielt ich z.B. durch Einstrahlung in

den Molekülkomplex (Tab.24, Vers.2 u. 3) (T 4.3.1) ebenfalls etwa 50% Copolymerisation. In Gegenwart von BZPO (Anregung sowohl des Komplexes als auch des BZPO) ging die Copolymerisation auf 30% zurück (Vers.1). Bevorzugte Einstrahlung durch Lichtfilter (Tab.27) (T 4.3.1) in das BZPO ergab dagegen nur noch 10% Copolymere.

Auffallend ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerenverteilung im System DMSA/CHD-(1.3) (Tab.23) (T 4.3.1). Diese läßt sich jedoch nicht unmittelbar als eine Folge der Zweistufigkeit der Reaktion auffassen.+) Dazu müßte auch das Verhältnis der RG-Konstanten der Adduktbildung in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt werden.

Ein weiteres Argument für die Zweistufigkeit der Photo-Co-C_4-cycloaddition ist die Addition an die methylierte Doppelbindung des Isoprens (vgl.(T 4.2.1)). Sie läßt sich am besten durch die Stabilisierung einer Radikalstelle des vorgeschalteten biradikalischen Zwischenprodukts durch die Methylgruppe des Isoprens deuten.

Schließlich sei noch auf die bevorzugte Photo-Co-C_4-cycloaddition des DMSA hingewiesen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß das DMSA im Vergleich zu MSA infolge des durch die Methylgruppen energetisch zu hoch liegenden Übergangszustandes der Co-C_6-cycloaddition (T 4.1) in die zweistufige Co-C_4-cycloaddition ausweicht.

+) Eine ähnliche Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerenverteilung findet man auch in zahlreichen Diels-Alder-Systemen mit offenkettigen Philodienen, wie z.B. Methacrylmethylester und Acrylmethylester. J.A. Berson, Z. Hamlet und W.A. Mueller [16] deuten dies als eine Folge der Lösungsmittelabhängigkeit der Differenz der ΔF-Beträge ($\Delta F - \Delta F'$) für die Übergangskomplexbildung nach den Gesetzen der Quadrupolwechselwirkung. (Theorie von J.K. Kirkwood [41] und L. Onsager [53]).

T 7 Zur Frage des Mechanismus der photosensibilisierten Reaktion

Die von mir untersuchten Photo-Co-C_4- und C_6-cycloadditionen ergaben im allgemeinen sensibilisiert mit BZPO als Photosensibilisator als auch unsensibilisiert die gleichen Addukte, jedoch führte die Sensibilisierung in allen Fällen zu einer Steigerung der Bildung von Co-Cycloaddukten.

Nach G.O. Schenck beruht diese Beschleunigung nicht auf einer rein physikalischen Energieübertragung von angeregtem BZPO (Sens.^{rad}) auf das Philodien bzw. Dien, sondern auf einer Zwischenreaktionskatalyse über kurzlebige Photoadduktbiradikale (Sens.^{rad}- A) entsprechend der rein biradikalischen, photosensibilisierten O_2-Übertragungsreaktion [82] :

$$\text{Sens.} \xrightarrow{h\nu} \text{Sens.}^{rad} \xrightarrow{+A} \text{Sens.}^{rad}\text{-A} \xrightarrow{+B} \text{AB} + \text{Sens.}$$

$$\text{Sens.}^{rad} \rightarrow \text{Sens.} + \text{A}$$

Überträgt man diese Vorstellungen auf die von mir untersuchten Photo-Co-cycloadditionen von Philodien an Diene, so wird in den mit BZPO sensibilisierten Reaktionen zunächst durch Absorption eines wirksamen Lichtquants ein BZPO-Biradikal [80] (phototrop isomeres Biradikal) gebildet, das sich an das Dienophil A (MSA bzw. DMSA) unter Bildung eines BZPO-A-Adduktbiradikals addiert.+)

Eine wesentliche Stütze des "Schenck-Mechanismus" ist der stereoselektive Verlauf der Co-Cycloaddukt-

---

+) Grundsätzlich könnte auch das Dien die Rolle von A und das Dienophil die von B übernehmen; das vorliegende Versuchsmaterial läßt eine Entscheidung zwischen beiden Alternativen nicht zu.

bildung, wie er z.B. in dieser Arbeit bei der Photo-Co-C_6-cycloaddition (T 4.3) gefunden wurde. Die dabei beobachtete bevorzugte Bildung der exo-Addukte steht außerdem in einem auffallenden Gegensatz zur thermischen Reaktion dieser Systeme, welche allein zu den endo-Addukten führt. Nach dem "Schenck-Mechanismus" läßt sich dieses Phänomen als Folge der unmittelbaren Nachbarschaft des vergleichsweise großen Sensibilisatorteils verstehen, welcher entweder rein sterisch oder durch intramolekulare Wechselwirkung die Reaktion aus einem "exo-Übergangskomplex" (1.6-Biradikal) begünstigt.

Grundsätzlich kann nach G.O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg und C.H. Krauch [69] (vgl. Substratrelaismechanismus (T 5.1)) auch in den Versuchen ohne BZPO ein solcher Energieübertragungsmechanismus angenommen werden, indem z.B. der Molekülkomplex, welcher in diesen Fällen das Licht absorbiert, die Rolle des BZPO übernimmt. Diese Überlegungen lassen sich jedoch nicht voll befriedigend auf die Co-C_4-cycloaddition übertragen, da hier in vielen Fällen (T 4.3) keine Selektivität der Addition beobachtet wird.

Die Steigerung der Adduktbildung in Gegenwart von BZPO läßt sich grundsätzlich auch nach dem von G.S. Hammond [36] formulierten physikalischen Energieübertragungsmechanismus deuten:

$$\text{Sens.} \xrightarrow{h\nu} \text{Sens.}^{*} \xrightarrow{+A} \text{Sens.} + \underset{\downarrow}{A}_{A} \xrightarrow{+B} \text{Sens.} + AB$$

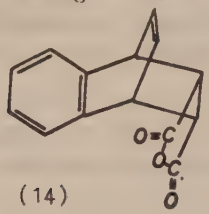
Danach kommt es bei den genannten Photoreaktionen zu verschiedenen energetischen Anregungszuständen (1. Singulett- und niedrigste Triplettanregungszustände) der absorbierenden Moleküle. Die Steigerung des Umsatzes zu 1:1-Co-cycloaddukten in Gegenwart von BZPO macht im Zusammenhang mit der bekannten Neigung des BZPO und verwandter Ketone zu "intersystem-crossing" (Bildung des niedrigsten Triplett- aus dem ersten Singulettanregungszustand) den Verlauf der Reaktionen über niedrigste Triplettanregungszustände wahrscheinlich. Demnach kommt es auch in unsensibilisierten Versuchen (durch "intersystem-crossing" oder durch langwellige Absorption), wenn auch in geringerem Umfang, zu solchen Triplettanregungszuständen.

T 8 Zusammenfassung der Ergebnisse

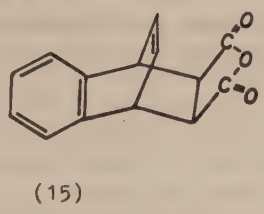
Maleinsäureanhydrid (MSA) und Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) lassen sich unsensibilisiert als auch unter Steigerung der Ausbeute sensibilisiert an Cyclodiene, Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen photochemisch zu 1:1-Addukten addieren. Dabei können Cyclobuta- und Diels-Alder-Addukte nebeneinander auftreten (Tab. 28). Neuartig ist die bevorzugte Bildung von exo-Diels-Alder-Addukten im Gegensatz zur thermischen Reaktion der untersuchten Systeme.

Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das System MSA/Naphthalin, dessen Belichtung gegenüber dem thermischen Dunkelversuch keine Steigerung des Umsatzes

zu (14) und (15) ergab. Im Gegensatz zu den Zuordnungen aller früheren Autoren [88] [40] konnte gezeigt werden, daß (14) und (15) in Wahrheit die folgenden Konfigurationen besitzen:



(14)



(15)

Tabelle 28 (T 7) Photo-Co-C_6- und C_4-cycloaddukte von MSA und DMSA an Diene

System	Co-C_6-cycloadd., Schmp. °C		Co-C_4-cycloadd., Schmp. °C			
A/B	AB (endo)	AB (exo)	AB (anti)	AB (syn)	AB(trans verkn.)	AB+
1)A=MSA B = Cyclohexadien-(1.3) (T 1.5)	(42) 147° (24%)** Dunkelvers.(13%)	(45) 157° (27%) Dunkelvers.(0%)	-	-	-	-
Cycloheptatrien (T 1.2)	(22)* 138° (6%) Dunkelvers.(0%)	(20) 104° (30%) Dunkelvers.(20%)	-	-	-	(23)* 86°(2%)
Cyclooctatetraen (T 1.4)	(37) 168° (3%) Dunkelvers.(1%)	-	-	-	-	-
2)A = DMSA B = Cyclohexadien-(1.3) (T 2.1)	-	(54) 245° (6%) Dunkelvers.(0%)	(55) 86° (30%)	(56)101° (26%)	(57)115° (34%)	-
Cyclohexadien-(1.3) (Aceton) (Tab.23) (T 4.3.1)	-	-	(55) 86° (50%)	(56)101° (10%)	(57)115° (13%)	-
Cyclohexadien-(1.4) (T 2.2)	-	-	(71)133° (17%)	-	(69)117° (44%)	-
Cyclopentadien (100%) (T 2.7)	(85) 159° (8%) Dunkelvers.(8%)	(86) 151° (20%) Dunkelvers.(0%)	(87) 97° (9%)	-	-	-
Cyclopentadien (Aceton)(Tab. 22)(T 4.3.1)	-	(86) 151° (5%) Dunkelvers.(0%)	(87) 97° (88%)	-	-	-
α-Terpinen (T 2.4)	-	-	(82) 98° (29%)	(81)*106° (51%)	-	-
α-Phellandren (T 2.3)	-	(75) 92° (50%) Dunkelvers.(0%)	-	-	-	(76)81° (41%)
α-Pyronen (T 2.5)	-	-	-	-	-	(83)138° (95%)
β-Pyronen (T 2.6)	-	-	-	-	-	(84)* 139°(66%)
Isopren (T 2.8)	-	-	(92) 57° (26%)	(93) 94° (32%)	-	-

+ Konfiguration noch ungeklärt (syn oder anti?).

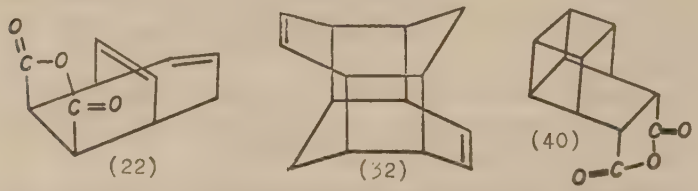
** Umsatz d.Th. bzg. auf einges.Philodien. Falls nicht anders vermerkt, wurden benzolische Lösungen durch Solidexglas (lichtdurchlässig ab 37.10^{3}cm^{-1}) 96 Stdn.mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philipps HPK 125 W) bei 20° in Gegenwart von Benzophenon unter Argon belichtet. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte chromatographisch an Kieselgel. Der Anteil der rein thermischen Diels-Alder-Reaktion wurde in Dunkelversuchen ermittelt und in Tab.28 angegeben. Die mit *bezeichneten Addukte konnten auch durch Co^{60}-γ-Bestrahlung erhalten werden.

Während photochemisch mit MSA vorwiegend Diels-Alder-Addukte erhalten wurden, führte die Addition von DMSA bevorzugt zu Co-C_4-cycloaddukten. Die Produktverteilung der Co-C_4-cycloaddition ist vom Lösungsmittel abhängig. Neben den 1:1-Addukten wurden in wechselnden Ausbeuten auch Photodimere der Diene [47] [69] [37] erhalten.

Die Photo-Co-cycloaddition von MSA an Cycloheptatrien lieferte neben dem bekannten Norcaradientyp-Addukt (20) [45] und einem Co-C_4-cycloaddukt (23) das endo-Diels-Alder-Addukt an Cycloheptatrien (22) (Abb. 10 unten). Außerdem wurde in 2,5% Ausb.d.Th. dimeres Cycloheptatrien (T 1.3) erhalten (5 Isomere (29), (23,9%), (30) (52,6%), (31) (14,1%) und (32) (2,6%) des Gemisches). Interessant ist die Struktur von (32) (Abb.10 unten).

Das bekannte [58] Co-C_6-cycloaddukt von MSA an COT (37) ließ sich durch Quarz-UV-Belichtung in Aceton in die Käfigverbindung (40) (Abb.10) überführen.

Abbildung 10



Belichtungen des Systems MSA/Cyclohexen bei -80°C ergaben, daß die sonst ausschließlich beobachtete Copolymerisation fast völlig zurückgedrängt wird und so 70% des eingesetzten MSA zu 1:1-Addukten umgesetzt werden konnten.

Die Strukturzuordnung der Addukte erfolgte NMR-spektroskopisch, die Konfiguration (endo-exo bzw. syn-anti) wurde mit Hilfe der Jodlactonsäurebildung [85] aufgeklärt.

Alphabetisches Literaturverzeichnis

[1] Alder K.: Die Methode der Diensynthese
Übersicht in W. Foerst: Neue Methoden der präp. org. Chem. 251 (1949)

[2] Alder K. und G. Jakobs: Über Diensynthesen mit Cycloheptatrien-(1.3.5).
Chem. Ber. 86, 1528 (1953)

[3] Alder K. und H. Mölls: Über den sterischen Verlauf der Diensynthese von Cycloheptadien-(1.3) mit Maleinsäureanhydrid.
Chem. Ber. 89, 1960 (1956)

[4] Alder K. und G. Stein: Untersuchungen über den Verlauf der Diensynthese.
Angew. Chem. 50, 510 (1937)

[5] Alder K. und G. Stein: Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe.
Liebigs Ann. Chem. 504, 205 (1933)

[6] Alder K. und G. Stein: Über den sterischen Verlauf von Additions- und Substitutionsreaktionen.
Liebigs Ann. Chem. 514, 1, (1934)

[7] Allinger N.L., L.A. Freiberg und Shih-En Hu: Conformational Analysis. XXXI. The Isopropyl Group.
J.Amer.chem.Soc. 84, 2836 (1962)

[8] Andrews L.J. und R.M. Keefer: The Interaction of Dienophils with Aromatic Substances.
J. Amer. chem. Soc. 75, 3776 (1953)

[9] Andrews L.J. und R.M. Keefer: A Kinetic Study of the Diels-Alder Reaction of Various Anthracene and Maleic Anhydride Derivatives. J. Amer. chem. Soc. 77, 6284 (1955)

[10] Angus H.J.F. und D. Bryce-Smith: Addition of Maleic Anhydride to Benzene. Proc. chem. Soc. London 326 (1959)

[11] Avram M., G. Mateescu und C.D. Nenitzescu: Die Konfiguration der Addukte des Cyclooctatetraens mit Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäure-Dimethylester. Liebigs Ann. Chem. 636, 174 (1960)

[12] Bartlett P.D., L.K. Montgomery und B. Seidel: Cycloaddition I. The 1,2-Addition of 1,1-Dichloro-2,2-difluoroethylene to some Dienes. J. Amer. chem. Soc. 86, 616 (1964)

[13] Bartlett P.D. und K. Nozaki: Polymerization of Allyl Compounds III. The peroxide induced Copolymerization of allyl acetate with maleic Anhydride. J. Amer. chem. Soc. 68, 1495 (1946)

[14] Bernstein H.I. und W.C. Quimley: The Photochemical Dimerization of trans-Cinnamic Acid. J. Amer. chem. Soc. 65, 1845 (1943)

[15] Berson, J.A., R.D. Reynolds und W.M. Jones: The Stereochemistry and Mechanism of the Diels-Alder Reaction. J. Amer. chem. Soc. 78, 6049 (1956)

[16] Berson J.A., Z. Hamlet und W.A. Mueller: The Correlation of Solvent Effects on the Stereoselectivities of Diels-Alder-Reactions by Means of Linear Free Energy Relationships.
J. Amer. chem. Soc. 84, 297 (1962)

[17] Burton R., L. Pratt und G. Wilkinson: Transition-metal Complexes of seven-membered Ring Systems Part III. Cycloheptatrien iron Carbonyl and Related Compounds.
J. chem. Soc. 1, 594 (1961)

[18] Bryce-Smith D. und J.E. Lodge: Liquid-phase Photolysis. Part V. Mechanism of the Photoaddition of Maleic Anhydride to Benzene
J. chem. Soc. London 2675 (1962)

[19] Ciamician G. und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.
Chem. Ber. 36, 4266 (1903)

[20] Ciamician G. und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.
Chem. Ber. 41, 1928 (1908)

[21] Cookson R.C., E. Grundwell und J. Hudel: Synthesis Of Cage-like Molecules By Irradiation of Diels-Alder Adducts.
Chem. and Ind., 1003 (1958)

[22] Craig D.: The Rearrangement of endo-3,6-Methylene-1,2,3,6-tetrahydro-cis-phthalic Anhydride.
J. Amer. chem. Soc. 73, 4889 (1951)

[23] Craig D., J.J. Shipman und R.B. Fowler: The Rate of Maleic Anhydride with 1,3-Dienes as Related to Diene Conformation.
J. Amer. chem. Soc. 83, 2885 (1961)

[24] Diels O. und K. Alder: Synthese in der hydroaromatischen Reihe. I. Mitteilung: Anlagerungen von "Dien"-Kohlenwasserstoffen.
Liebigs Ann.Chem. 460, 98 (1928)

[25] Diels O. und K. Alder: Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. II. Mitteilung: über Cantharidin.
Chem. Ber. 62, 554 (1929)

[26] Diels O., W. Koch und H. Frost: Zur Kenntnis der Diensynthesen, XXIX. Mitteilung: α-Terpinen.
Chem. Ber. 71, 1167 (1938)

[27] Dupont G. und R. Dulou: The pyrolysis of pinene. I. The pyronenes.
C.A. 33, 9312 (1939)

[28] Egloff G.: Physical Constants of Hydrocarbons II.
New York (1940)

[29] Fonken C.J.: Concerning the Photolysis of Cyclooctatetraene.
Chem. and Ind. 1625 (1963)

[30] Franck J. und E. Rabinowitch: Free radicals and the photochemistry of solutions.
Trans. Faraday Soc. 30, 120 (1934)

[31] Friess S.L. und V. Boekelheide: Some Observations on Certain Cyclooctatetraene Derivatives.
J. Amer. chem. Soc. 71, 4145 (1949)

[32] Hafner K. und W. Rellensmann: Darstellung und Reaktion von Cycloheptadien-(1.3)-metallverbindungen.
Chem. Ber. 95, 2567 (1962)

[33] Halper W.M., G.W. Gaertner, E.W. Swift und G.E. Pollard: Isomerization of Bicyclo 2.2.1 - (2.5)-heptadiene to Cycloheptatriene. Ind. Engng. Chem. 50, 1134 (1958)

[34] Hammond G.S. und R.S.H. Liu: Stereoisomerie Triplet States of Conjugated Dienes. J. Amer. chem. Soc. 85, 477 (1963)

[35] Hammond G.S., N.J. Turro und A. Fischer: Photosensitized Cycloaddition Reactions. J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961)

[36] a) Hammond G.S., N.J. Turro und P.A. Leermakers: The Mechanism of Photoreactions in Solution. IX. Energy Transfer From the Triplet States of Aldehydes and Ketones of unsaturated Compounds. J. physic. Chem. 66, 1144 (1962)

b) Hammond G.S. und N.J. Turro: Science 142, 1541 (1963)

[37] Hammond G.S. und N.J. Turro: The Photosensitized Dimerization of Cyclopentadiene. J. Amer. chem. Soc. 84, 2841 (1962)

[38] Hartmann W.: Zur Photochemie der Cycloadditionen: Photosensibilisierte Vierringsynthesen durch Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid an Alkene und Alkine. Dissertation Göttingen (1965)

[39] Huisgen R. und F. Mietsch: Zur Valenztautomerie des Cyclooctatetraens. Angew. Chem. 76, 36 (1964)

[40] Jones W.H., D. Mangold und H. Plieninger: Diensynthesen unter hohem Druck.
Tetrahedron London 18, 267 (1962)

[41] Kirkwood J.G.: Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Seperated Charges with Special Application to Zwitterions.
J. chem. Physics 2, 351 (1934)

[42] Kirk R.E. und D.F. Othmer: Encyclopedia of chemical Technology 7, 605 (1951)

[43] Kistiakowsky G.B. und J.R. Lacher: The Kinetics of Some Gaseous Diels-Alder-Reactions.
J. Amer. chem. Soc. 58, 123 (1936)

[44] Kloetzel M.C. und H.L. Herzog: Polymethyl Aromatic Hydrocarbons. IV. The Reaction of Alkylnaphthalenes with Maleic Anhydride.
J. Amer. chem. Soc. 72, 1991 (1950)

[45] Kohler E.P., M. Tishler, H. Potter und H.T. Thompson: The Preparation of Cyclic Ketones by Ring Enlargement.
J. Amer. chem. Soc. 61, 1057 (1939)

[46] Krauch C.H., W. Metzner und G.O. Schenck: Radiationssensibilisierte C_4-Cyclodimerisationen von Dimethylmaleinsäureanhydrid, Inden und 1,2-Dihydronaphthalin.
Naturwissenschaften 50, 710 (1963)

[47] Mannsfeld S.-P.: Neue Typen photochemischer Vierring- und Sechsringsynthesen. Über neuartige Darstellungen von Diels-Alder-Addukten.
Dissertation Göttingen (1963)

(48] de Mayo P., R.W.Yip und S.T. Reid: On the Mechanism of Photochemical Cycloaddition: Direct Formation of the trans-Bicyclo [4.2.0] octane System.
Chem. Reviews 27, 351 (1940)

(49] Montgomery L.K., K. Schueller und P.D. Bartlett: Cycloaddition. II. Evidence of a Biradical Intermediate in the Thermal Addition of 1,1-Dichloro-2,2-difluoroethylene to the Geometrical Isomers of 2,4-Hexadiene.
J. Amer. chem. Soc. 86, 622 (1964)

[50] Migirdicyan E. und S. Leach: La Photolyse De Quelques Composes Cycliques En Milieu Rigide.
Bull.Soc. chim. belges. 71, 845 (1962)

[51] Moore W.M. und M. Ketchum:
The Quenching Effect of Naphthalene on the Photoreduction of Benzophenone.
J. Amer. chem. Soc. 84, 1368 (1962)

[52] Milvitskaya E.M. und A.F. Plate: Structural isomerization of Cycloheptatriene under the conditions of the Diels-Alder reaction.
Zh. Obshch. Khim. 32, 2566 (1962)
C.A. 58, 8927 (1963)

[53] Onsager L.: Electric Moments of Molecules in Liquids.
J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936)

[54] Pesch E. und S.L. Friess: Ultraviolet Absorption Spectrum of 1,3-Cycloheptadiene.
J. Amer. chem. Soc. 72, 5756 (1950)

[55] Pfundt, G.: Beitrag zur Photochemie der Chinone. Dissertation Göttingen (1962)

[56] Porter G. und F. Wilkinson: Primary Photochemical Process in Aromatic Molecules. Trans. Faraday Soc. 57, 1686 (1961)

[57] Rappoldt M.R.: Dissertation Leiden (1958)

[58] Reppe W., O. Schlichting, K. Klages und T. Toepel: Cyclisierende Polymerisation von Acetylen I. Über Cyclooctatetraen. Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)

[59] Robson, R., P.W. Grubb und J.A. Barltrop: Organic Photochemistry Part I. The Irradiation of some Charge-transfer Complexes of Cyclohexene. J. chem. Soc. London 2153 (1964)

[60] Roser W.: Über Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl. Chem. Ber. 15, 1318 (1882)

[61] Sauer J.: Kinetik und Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion. Habilitationsschrift, München (1963)

[62] Sauer J., H. Wiest und A. Mielert: Die Reaktivität von Dienophilen gegenüber Cyclopentadien und 9.10-Dimethyl-anthracen. Chem. Ber. 97, 3183 (1964)

[63] Schenck G.O. und R. Steinmetz: Photosensibilisierte C_4-Ringsynthesen und die Haupttypen photosensibilisierter Reaktionen in Lösung. Bull. Soc. chim. belges. 71, 781 (1962)

[64] Schenck G.O. und R. Steinmetz: Neuartige durch Benzophenon photosensibilisierte Additionen von Maleinsäureanhydrid an Benzol und andere Aromaten.
Tetrahedron Letters London 21, 1 (1960)

[65] Schenck G.O., W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C.H. Krauch: Vierringsynthesen durch photosensibilisierte symmetrische und gemischte Cyclo-Additionen.
Chem. Ber. 95, 1642 (1962)

[66] Schenck, G.O., W. Hartmann und R. Steinmetz: Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Olefine.
Chem. Ber. 96, 498 (1963)

[67] Schenck G.O. und K. Gollnick: Über die schnellen Teilprozesse photosensibilisierter Substrat-Übertragungen. Untersuchungen über Chemismus und Kinetik der durch Xanthenfarbstoffe photosensibilisierten O_2-Übertragungen.
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1256, Westdeutscher Verlag - Köln und Opladen (1963)

[68] Schenck G.O. und K. Kraft: unveröffentlicht

[69] Schenck G.O., S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg und C.H. Krauch: Strahlenchemische Cyclodimerisation von 1.3-Cyclohexadien und neuartige Bildungsweisen von Diels-Alder-Addukten.
Z. Naturforsch. 19b, 18 (1964)

[69a] Schenck G.O., H.D. Becker, K.H. Schulte-Elte und C.H. Krauch: Mit Benzophenon photosensibilisierte Autoxydation von sek. Alkoholen und Äthern. Darstellung von α-Hydroperoxyden. Chem. Ber. 96, 509 (1963)

[70] Schenck G.O. und R. Wolgast: Durch Rose Bengale photosensibilisierte Cyclodimerisation von Acenaphthylen und Mechanismus der Energieübertragung. Naturwissenschaften 49, 36 (1962)

[71] Schenck G.O., I. von Wilucki und C.H. Krauch: Photosensibilisierte Cyclodimerisation von Cumarin. Chem. Ber. 95, 1409 (1962)

[72] Schenck G.O., J. Kuhls, S.-P. Mannsfeld und C.H. Krauch: Photosensibilisierte und thermische Versuche zur Diensynthese von Naphthalin mit Maleinsäureanhydrid. Chem. Ber. 96, 813 (1963)

[73] Schenck G.O.: Photochemische Diensynthesen. Angew. Chem. 74, 81 (1962)

[74] Schenck G.O., E. Körner-v.Gustorf, B. Kim, G. v. Bünau und G. Pfundt: Photochemische Umsetzungen mit Cycloheptatrien. Angew. Chem. 74, 510 (1962)

[75] Schenck G.O.: Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie. Dechema-Manographien 24, 105 (1955)

[76] Schenck G.O. und K. Ziegler: Die Synthese des Ascaridols.
Naturwissenschaften 32, 157 (1944)

[77] Schenck G.O., K.G. Kinkel und H.J. Mertens: Über die Photosynthese des Ascaridols und verwandter Endoperoxyde.
Liebigs Ann. Chem. 584, 125 (1953)

[78] Schenck G.O. und R. Wirtz: Eine weitere Synthese des Cantharidins.
Naturwiss. 40, 581 (1953)
Vgl. auch G.O. Schenck und K. Ziegler:
Synthese zweier cyclischer Naturstoffe mit Brückensauerstoffatomen. Separat. Festschrift Arthur Stoll Birkhäuser A.G. Basel

[79] Schenck G.O. und K.-H, Schulte-Elte:
unveröffentlicht

[80] Schenck G.O.: Zur Theorie der photosensibilisierten Reaktion mit molekularem Sauerstoff.
Naturwissenschaften 35, 28 (1948)

[81] Schenck G.O. und S.-P. Mannsfeld: unveröffentlicht

[82] Schenck G.O.: Selektivität und typische Reaktionsmechanismen in der Strahlenchemie.
Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 997 (1960)

[83] Schönberg A., N. Latif, R. Moubasher und W.I. Awad:Photochemical Reactions Part XV. (1) Photopolymerization of Coumarins and related Substances. (b) Photo-addition and -reduction Processes of aromativ Ketones.
J. chem. Soc. London 374 (1950)

[84] Simons J.P.: The Influence of light on the Diels-Alder Reaction Between

Trans.Faraday Soc. 56, 391 (1960)

[85] Stockmann H.: On the Titrimetrie Determination of the Configuration of Bridged Diels-Alder Adducts.
J. org. Chem. 26, 2025 (1961)

[86]a) Stoermer R.: Über die Umlagerung stabiler stereoisomerer Äthylenkörper in labile durch ultraviolettes Licht I.
Chem. Ber. 42, 4865 (1909)

b) Stoermer R. und H. Ladewig: Über Veresterungen durch ultraviolettes Licht.
Chem. Ber. 47, 1803 (1914)

c) Stoermer R. und E. Laage: Über natürliche und künstliche Truxill- und Truxinsäuren III.
Chem. Ber. 54, 77 (1921)

[87] Strohmeier W., E. Lombardi und R.M. Lemmen: Protonenresonanzspektren von Cyclopentadien, Methylcyclopentadien, Cycloheptatrien und Trimethylsiliciumchlorid.
Z. Naturforsch. 14a, 106 (1959)

[88]a) Takeda K. und K. Kitahonoky: Diels-Alder-reaction. I. Reaction of 2-naphthol and maleic anhydride.
J. Pharmac. Soc. Japan 73, 280 (1953)
C.A. 48, 2019 (1954)

b) Takeda K., S. Nagakura und K. Kitahonoky: Diels-Alder reaction. II. Reaction of ß-naphthol and maleic anhydride, isolation of another isomeric addukt.
Pharm. Bull. Japan 1, 135 (1953)
C.A. 49, 3103 (1955)

[89] Takeda K., K. Kitahonoky, M. Sugiura und Y. Takano: Die endo- und exo-Isomeren der Naphthalin-Maleinsäureanhydrid-Addukte.
Chem. Ber. 95, 2344 (1962)

[90] Titov Yu.A.: Structural orientation of the Diels-Alder reaction.
Russian chem. Reviews, Uspekhi Khimi 267, (1962)

[91] Ullmann: Encyclopedia der technischen Chemie 5, 696 (1954)

[92] Ullmann: Encyclopedia der technischen Chemie 12, 187 (1960)

[93] Wiberg K.B. und B.J. Nist: Cyclopropene IV. The Infrared, Ultraviolet and N.m.r.Spectra of Cyclopropene and some Related Compounds.
J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961)

[94] Windhaus A. und J. Brunken: Über die photochemische Oxydation des Ergosterins.
Liebigs Ann. Chem. 460, 225 (1928)

[95] Woodward R.B. und H. Bear: The Reaction of Furan with Maleic Anhydride.
J. Amer. chem. Soc. 70, 1161 (1948)

[96] Woodward R.B. und T.J. Katz: The Mechanism of the Diels-Alder Reaction.
Tetrahedron London 5, 70 (1959)

[97] Yates P. und P. Eaton: Acceleration of the Diels-Alder Reaction by Aluminium Chloride.
J. Amer. chem. Soc. 82, 4436 (1960)

[98] Yates P. und P. Eaton: The Rearrangement of 4,5,6,7-Tetrachloro-3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-Methanoiden-8-one.
Tetrahedron Letters 1213 (1961)

[99] Ziegler K., G.O. Schenck und E.W. Krockow, sowie A. Siebert, A. Wenz und H. Weber:
Zur Synthese des Cantharidins.
Liebigs Ann. Chem. 551, 62 (1942)

E Experimenteller Teil

E 0 Allgemeines

E 0.1 Belichtungsapparatur

Die Belichtungen erfolgten in der früher von G.O.SCHENCK [75] beschriebenen Apparatur mit wassergekühltem Lampentauchschacht aus Solidexglas (lichtdurchlässig ab $37 \cdot 103$ cm^{-1}) oder Quarz mit einem Quecksilber Hochdruckbrenner (Fa. Philips HPK, 125 W). Vor jeder Belichtung wurde 15 Min. mit Argon gespült. Gekühlt wurde mit Leitungswasser oder Kühlsole; bei den Kälteversuchen (Arbeitstemperatur $-80^{\circ}C$) wurde an die Umlaufpumpe eines Ultra-Kryomaten (Fa.Lauda Type K 80 W; Temperaturgenauigkeit = $\pm$ $2^{\circ}C$) angeschlossen.

E 0.2 Co^{60}-γ-Bestrahlungen

Als Strahlenquelle diente eine Co^{60}-γ-Anlage. Mittlere Dosisleistung zur Zeit der Bestrahlungsversuche:

Platz 1 Innenfeld = $2{,}1 \cdot 10^{19}$ eV $l^{-1}sec^{-1}$
Außenfeld = $0{,}9 \cdot 10^{19}$ eV $l^{-1}sec^{-1}$.

E 0.3 Ausgangssubstanzen

Die Diene wurden gaschromatographisch (Apiezonfett- oder Kapillarsäulen) unmittelbar vor Verwendung auf Reinheit geprüft. (Reinheitsgrad = G.C.) Die thermische Umsetzung mit MSA zum Diels-Alder-Addukt (Umsatz in % bez. auf einges. Dien) diente als chemisches Reinheitskriterium. Alle Operationen mit Dienen wurden unter Argon ausgeführt.

Cycloheptatrien (CHT), Fa. Shell, frakt. dest. Kp_{760} 115-16°C; Lit.[33] Kp_{760} 116-18°C; n_D^{20} = 1,5240, Lit.[28] n_D^{25} = 1,5208; G.C. 99,9%; MSA-Add. (95%), Schmp. 102-04°C; Lit. [45] 102-04°C.

Cyclooctatetraen (COT), Fa. BASF, dest. Kp_{17} 42°C, Lit.[91] Kp_{17} 42°C; n_D^{20} = 1,5380, Lit. [91] n_D 1,5390; G.C. 99,9%; MSA-Addukt (96%), Schmp. 167-69°C, Lit. [58] Schmp. 167-68°C.

Cyclohexadien-(1.3) (CHD-(1.3)), Fa. BASF, dest. Kp_{760} 80°C; Lit.[28] Kp_{750} 79-80°C; n_D^{20} = 1,4782, Lit.[28] 1,4679; G.C. 99,9%; MSA-Addukt (94%), Schmp. 147-49°C; Lit. [5] 147°C.

Cyclopentadien (CPD) Aus Dicyclopentadien (Fa. GfT-Duisburg) crackdest. bei 180-200°C, Kp_{760} 42°C; Lit. [33] Kp_{760} 41°C; n_D^{20} = 1,4450, Lit.[33] 1,450; MSA-Addukt (95%), Schmp. 167°C; Lit. [6] 167°C.

Cyclohexen, Fa. BASF, mit MSA unter Rückfluß gekocht, dest., Aluminiumoxyd (Woelm) chromatogr., frakt. dest. Kp_{760} 82,5°C; Lit.[28] 83°C; n_D^{20} = 1,4464, Lit.[28] 1,4465; G.C. 99,7%.

Cyclopenten, Fa. Fluka-A.G., G.C. 99,9%.

Cyclohexadien-(1,4) (CHD-(1.4)), Fa. Allrich Chemical, G.C. ca. 99%.

α-Phellandren, Fa. Dragoco, frakt. dest. Kp_{10} 56°C; Lit.[28] Kp_{12} 65°C; n_D^{20} = 1,4920, Lit.[28] n_D^{19} = 1,488; α_D^{20} = -165,6, Lit.[28] -112,7°C; G.C. 99,9%; MSA-Addukt (95%), Schmp. 124-25°C; Lit.[24] 126-27°C.

α-Terpinen, Fa. Dragoco, frakt. dest. Kp_{20} 65°C; Lit.[28] Kp_{15} 62°C; n_D^{20} = 1,4910; Lit.[28] $n_D^{20,2}$ = 1,4906; G.C. 99,9%; MSA-Addukt (85%), Schmp. 63-64°C, Lit.[26] Schmp. 66-67°C.

α-Pyronen Aus α-Pinen,+) Fa. Dragoco, frakt. dest. Kp_{12} 45°C; Lit.[27] Kp_{11} 43°C; n_D^{20} = 1,4672; Lit.[27] n_D^{25} = 1,4665; G.C. 99,9%; MSA-Add. (87%), Schmp. 96-97°C.

ß-Pyronen Aus α-Pinen,+) Fa. Dragoco, frakt. dest. Kp_{10} 52°C; Lit.[27] Kp_8 48-50°C; n_D^{20} = 1,4760, Lit.[27] n_D^{25} = 1,4747; G.C. 99,9%; MSA-Addukt (85%), Schmp. 156-57°C; Lit.[27] Schmp. 154°C.

Isopren, Fa. Philips, Texas, dest. Kp_{760} 34°C; [42] G.C. 99%.

MSA, Fa. Merck, umkristallis. Benzol abs., Schmp. 53°C; Lit. [92]52,8°C.

DMSA, dargestellt+) nach Lit. Schmp. 95-96°C, Lit.[60] 96°C.

E 0.4 Kieselgel für Chromatographie

Feinkörniges Kieselgel (BASF) wurde gewaschen, die Waschlösung mit Salzsäure angesäuert und das Kieselgel neutral gewaschen. Nach dem Abnutschen wurde es im Trockenschrank 48 Stdn. bei 50°C getrocknet und anschließend je nach gewünschtem Aktivierungsgrad 2 Stdn. oder länger auf 120°C erhitzt.

Für Dünnschichtchromatogramme wurde Kieselgel-G nach Stahl benutzt, Schichtdicke: 0,25 mm; Platten 1 Std. 120°C aktiviert. Für Elution: p.a.Lösungsmittel (Merck).

+) Herrn G. Schade danke ich für die Darstellung des α- und ß-Pyronens, Herrn H. Küster für die des DMSA.

E 0.5 %-Angaben und Schmelzpunkte

Bei den Co-Cycloaddukten beziehen sich die %-Angaben auf %-Umsatz des eingesetzten MSA bzw. DMSA zu dem betreffenden Co-Cycloaddukt. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

E 0.6 Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4 sowie einem automatisch registrierenden IR-Photospektrometer (Gittermonochromator, Meßbereich: 200 -4000 cm^{-1}) (entwickelt in Zusammenarbeit mit Fa. Brückl, München) aufgenommen. Feste Substanzen wurden in KBr-Preßlingen, flüssige Verbindungen zwischen NaCl-Platten gemessen.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DK 2 in Quarzküvetten (3-4 cm; d = 1; 0,1 und 0,01 cm) gemessen.

NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A 60 aufgenommen. Die Substanzen wurden in Deuterochloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Als Bezugssubstanz diente Tetramethylsilan.

E 0.7 Tabellen

Routine-Versuche der gleichen Art, wie z.B. katalytische Hydrierungen, Jodlactonisierungen, sind der Übersichtlichkeit wegen in Tabellen zusammengefaßt, auf welche an der betreffenden Stelle verwiesen ist.

E 1 Photo-Co-C_4- und C_6-Cycloaddition von MSA an Diene

E 1.1 Co-C_6-cycloaddition von MSA an Naphthalin

E 1.1.1 Belichtung einer MSA/Naphthalin-Schmelze

272 g MSA wurden mit 85 g Naphthalin verschmolzen und bei 75°C 94 Stdn. Quarz-UV-belichtet. Die Schmelze wurde in Benzol gelöst und auf 850 ccm aufgefüllt. Davon passierten 150 ccm eine mit Cyclohexan eingeschlämmte Kieselgelsäule. MSA blieb auf der Säule als Maleinsäure zurück. Nach Elution des Naphthalins mit Cyclohexan wurden die mit Cyclohexan/Benzol (1:1) erhaltenen Fraktionen (6.1 g krist. farbloser Subst.) erneut mit Cyclohexan/Benzol (1:1) wie oben chromatographiert. Erhalten wurden 2.2 g (14) (1.5%) und 2.7 g (15) (1.8%) neben 0.3 g (0.2%) eines fluoreszierenden Öls. Mit Benzol/Chloroform eluierte Fraktionen enthielten 0.9 g (0.6%) 1:1-Addukt vom Schmp. 139-140°C. Ein Gemisch aus gleichen Teilen (14) und (15) hatte den gleichen Schmp..

E 1.1.2 Belichtung einer MSA/Naphthalin/BZPO-Schmelze

120 g MSA, 175 g Naphthalin und 65 g BZPO wurden zusammengeschmolzen und unter Rühren 72 Stdn. bei 58°C durch Solidexglas belichtet. Die in 600 ccm Benzol gelöste Schmelze wurde wie oben chromatographiert. Die Elution lieferte mit Cyclohexan Naphthalin, mit Cyclohexan/Benzol (1:1) 96 mg Öl sowie 0.6 g (15) und mit Benzol 7.7 g (14). Mit Methanol konnte die Maleinsäure eluiert werden.

(14), Schmp. 160-161°C, sublimiert bei 120-130°C/ 0.3 Torr

(15), Schmp. 179-181°C, sublimiert bei 140-150°C/ 0.3 Torr

(14) + (15), Schmp. 140-141°C, sublimiert bei 110-120°C/0.1 Torr

$C_{14}H_{10}O_3$	(226.2)	Ber.	C 74.33	H 4.46	O 21.22
	(14):	Gef.	C 74.42	H 4.68	O 21.41
	(15):	Gef.	C 74.60	H 4.44	O 20.96
	(14) +(15):	Gef.	C 74.60	H 4.57	O 21.14

Tabelle 28 (E 1.1) Belichtungen von MSA/Naphthalin/BZPO in Dioxan

MSA (g)	Naphthalin (g)	BZPO (g)	Dioxan (ccm)	Belichtungsschacht	Zeit (Stdn.)	Addukt
10.0	20.0	10.0	200	Glas	14	0
102.0	13.0	5.0	200	Glas	46	0
10.0	20.0	--	200	Glas	48	0
103.0	13.0	--	170	Quarz	48	0

E 1.1.3 Mischkristallisat aus (14) und (15)

5 mg (14) und 5 mg (15) wurden in 5 ccm Benzol gelöst und auf ca. 1 ccm eingeengt. Cyclohexan fällte Kristalle vom Schmp. 139-140°C, die sich nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit den früher isolierten erwiesen.

E 1.1.4 Dünnschichtchromatogramm von (14) und (15)

Das Gemisch aus (14) und (15) ließ sich durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G, Methanol, Entwicklung mit 3-proz. $KMnO_4$-Lösg.) in die Komponenten (14) (R_F = 0.51) und (15) (R_F = 0.575) auftrennen.

E 1.1.5 Dunkel-Schmelze, MSA/Naphthalin

Eine Schmelze von 100 g MSA und 31.2 g Naphthalin wurde in einem abgedunkelten Kolben 94 Stdn. auf 75°C erwärmt, anschließend in Benzol gegossen und von der erhaltenen Lösung (420 ccm) 75 ccm chromatographiert. Benzol eluierte 550 mg (5.6% Umsatz) Adduktgemisch (14) und (15). Dieses lieferte bei erneuter Chromatographie wie oben mit Benzol/Cyclohexan (1:1) 241 mg (14) (2.46% Umsatz) und 249 mg (15) (2.5% Umsatz).

E 1.1.6 Dimethylester von (15)

60 mg (15) wurden in 2n NaOH unter Erwärmen gelöst, angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die erhaltene Säure ergab mit ätherischer Diazomethanlösung 59 mg (82% Ausb.d.Th.) Dimethylester (19) vom Schmp. 69-70°C.

(19): $C_{16}H_{16}O_4$ (272.3)	Ber.	C 70,57	H 5,92	O 23,50
	Gef.	70,52	5,91	23,50

Mol.-Gew.: 270 (nach Rast in Campher)

E 1.1.7 Jodlactonisierungen (14), (15) und Mischkristall ((14) + (15)) (Tab.29) (E 1.5.9)

E 1.1.8 Katalytische Hydrierungen (14) und (15) (Tab. 30) (E 1.5.10)

E 1.1.9 Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/Naphthalin

E 1.1.9.1 Naphthalin/MSA-Schmelze

Eine Schmelze aus 32,9 g MSA und 11,5 g Naphthalin

wurde bei 76-78°C im Innenfeld 3 Tage bestrahlt.

Chromatographie an Kieselgel:

a) Cyclohexan 8,9 g Naphthalin

b) Cyclohexan/Benzol 0,9 g (14) und (15) (4,4% Umsatz)

Das eingesetzte, überschüssige MSA blieb auf der Säule zurück. Ein Teil des Naphthalins verflüchtigte sich beim Abdestillieren der entsprechenden Fraktionen.

E 1.1.9.2 Naphthalin/MSA/BZPO in Dioxan

38,2 g MSA wurden mit 10 g Naphthalin und 5 g BZPO in 75 ccm Dioxan abs. 3 Tage im Außenfeld bestrahlt.

Einged. 20°C, 10^{-2} Torr, 53,9 g Rückstand.

Chromatographie an Kieselgel:

a) Cyclohexan 2,4 g Naphthalin (restl.Naphthalin in der Kühlfalle)

b) Cyclohexan/Benzol 1:1 5 g Benzophenon

21,6 g MSA (restl. MSA auf der Säule und in der Kühlfalle)

E 1.2 Photo-Co-C_6- und C_4-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cycloheptatrien (CHT)

E 1.2.1 BZPO-sensibilisierte Addition von MSA an CHT

6.2 g MSA und 2 g BZPO wurden in 150 ccm CHT durch Glas 26 Stdn. bei 8°C belichtet. Nach Abdestillieren des CHT bei 20°C, 12 Torr, hinterblieb ein Öl, welches nach Abtrennung von 2 g Di-CHT mit Cyclohexan/Benzol 1:1-Gemisch chromatographiert wurde. Nach Elu-

tion des BZPO wurden (20), (22) und (23) als farbloses, öliges Gemisch erhalten. (MSA bleibt unter diesen Bedingungen als Säure auf der Säule.) Nochmalige Chromatographie lieferte 0.32 g (2.7%) (22) vom Schmp. 139-140°C; 0,2 g (23) (1,7%), Schmp. 85-86°C und 3.68 g (31,8%) (20) vom Schmp. 102-104°C (Lit. [45]: Schmp. 102-104°C).

$C_{11}H_{10}O_3$ (190.2) Ber. C 69,46 H 5.30 O 25.24
(22) Gef. 69,23 5.46 25.27

Mol.-Gew. (kryoskop. Benzol): 200

(23) Gef. 69.29 5.21
Mol.-Gew. (kryoskop. Benzol): 205

E 1.2.2 BZPO-sensibilisierte Addition von MSA an CHT

15 g MSA und 5 g BZPO wurden in 360 ccm CHT 120 Stdn., wie oben, bei 12°C belichtet. Ich isolierte durch Chromatographie mit Cyclohexan 8 g (2.5% Umsatz, bez. auf einges. CHT) dimeres Cycloheptatrien (Kp 79°C, 10^{-3} Torr), sowie wie oben mit Cyclohexan/Benzol 1:1-Gemisch 0.4 g (1.4%) (23) vom Schmp. 86-87°C, 1.7 g (5.9%) (22) und 11.5 g (39.7%) (20). Mit Aceton ließen sich ca. 25% des eingesetzten MSA in Form von CHT/MSA-Copolymeren von der Säule eluieren.

Di-CHT
$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75
Gef. 90.84 8.72

Mol.-Gew. (kryoskop. Benzol): 178

E 1.2.3 Quarz-UV-Belichtung von MSA in CHT

6.2 g MSA wurden in 150 ccm CHT gelöst und bei 8°C 26 Stdn. durch Quarz belichtet. Aufarbeitung wie oben,

lieferte 3.3 g (20) und 0.6 g MSA/CHT-Copolymeres.

E 1.2.4 BZPO-sensibilisierte Dimerisation von CHT

3.5 g BZPO wurden in 250 ccm CHT gelöst und durch Glas 120 Stdn. bei 8°C belichtet. Nach Abziehen des unverbrauchten Monomeren bei 8°C, 10^{-3} Torr, lieferte die Chromatographie wie oben mit Cyclohexan 5.9 g (2.7% Umsatz bez. auf einges. CHT) Di-CHT.

E 1.2.5 Quarz-UV-Belichtung von CHT

275 ccm CHT wurden 165 Stdn. bei 8°C durch Quarz belichtet, Aufarbeitung wie oben lieferte 0.67 g polymeres CHT.

E 1.2.6 Thermischer Versuch MSA/CHT

31.2 g CHT wurden mit 33.2 g MSA 5 Stdn. in 32 ccm Xylol abs. auf 140°C erhitzt. Dest.-Rückstand 40 g (20), nach Umkristallisation aus C_6H_6/C_6H_{12} Schmp. 100-103°C.

E 1.2.7 MSA/CHT (Dunkelversuche)

1) 6.224 g MSA wurden in 150 ccm CHT gelöst und im Dunkeln bei 8°C 26 Stdn. aufbewahrt. Aufarbeitung wie oben lieferte 2.3 g (20) (19% Umsatz).

2) Ein entsprechender Versuch bei 15°C ergab bei gleicher Aufarbeitung 5.1 g (20) (42.2% Umsatz).

E 1.2.8 Herstellung des MSA/Cycloheptadien-Adduktes (25)

Cycloheptadien-(1.3) wurde nach K.HAFNER und W.RELLENSMANN [32] aus CHT über die Dilithiumverbindung in flüssigem Ammoniak dargestellt und dieses durch Erhitzen mit MSA in das bekannte Addukt (25) [3] übergeführt.

E 1.2.9 Jodlactonisierungen von (20), (22) und (25) (Tab. 29) (E 1.5.9)

E 1.2.10 Hydrierungen von (20), (22), (23) und (25) (Tab. 30) (E 1.5.10)

E 1.2.11 Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems MSA/CHT

E 1.2.11.1 MSA/CHT/BZPO in Benzol

6 g MSA wurden mit 40 ccm CHT und 2 g BZPO in 60 ccm Benzol gelöst und im Innenfeld unter Argon 69 Stdn. bestrahlt. Mittlere Temperatur 42°C.

Nach Abdestillieren 20°C, 17 Torr, Rückstand: 15.9 g dickflüssiges Öl.

Chromatographie Kieselgel:

a) Petroläther	3,0 g	Di-CHT
	2.0 g	BZPO
b) Petroläther/Benzol	4.0 g	(20) Schmp. 99-101°C.

Daneben konnten keine weiteren Addukte isoliert werden. Die restlichen 6.9 g ließen sich nicht mit Benzol eluieren.

E 1.2.11.2 MSA/CHT/BZPO in CHT

In 265 ccm CHT wurden 15 g MSA und 5 g BZPO gelöst und die Lösung im Außenfeld 8 Tage bestrahlt. Abged. 20°C, 10^{-3} Torr, Rückstand: 47,7 g Öl + Kristalle.

Chromatographie an Kieselgel:

a) Cyclohexan	6.2 g	Di-CHT (Nach Gaschromatogrammen andere Zusammensetzung als durch Belichtung (E 1.2.2)` erhaltenes Di-CHT)
b) Cyclohexan/Benzol	5.0 g	BZPO
	0.3 g	(22) u. (23) (ca. 1%)
	26.0 g	(20) Schmp.99-101°C (90%)

Restliche 10 g nicht mit Benzol eluierbar.

E 1.2.11.3 Co-γ-Bestrahlung von CHT

100 ccm CHT wurden im Außenfeld 8 Tage bestrahlt. Gaschromatogramm (100°C, Kapillarsäule) vor und nach Bestrahlung übereinstimmend. Abdest. 30-40°C, 18 Torr, Rückstand 3,64 g dickflüssiges Öl.

E 1.2.12 Photosensibilisierte Dimerisation des CHT

E 1.2.12.1 Belichtungsansatz zur Gewinnung des Di-CHT-Gemisches

430 ccm CHT wurden mit 8 g BZPO 144 Stdn. bei 18°C belichtet. Einged. 50°C, 17 Torr; Rückst.: 36.9 dünnflüssiges Öl. Das Di-CHT-Gemisch wurde mit Cyclohexan an der Säule von BZPO und Polymeren abgetrennt. Erhalten: 25,3 g. Bei 76-78°C, 10^{-3} Torr dest., 21.2 g Destillat (Dest.-Rückstand: 1.3 g gelbes, zähflüssiges Öl).

Im Gaschromatogramm (Kapillar-Säule, 200°C) sind zus. 4 Komponenten erkennbar.

E 1.2.12.2 Hydrierung des Di-CHT-Gemisches

20 g des obigen Isomerengemisches wurden bei 125°C und 250 Atü 20 Stdn. im Autoklaven hydriert. Destillation bei 87,5°C, 10^{-3} Torr ergab 16.7 g farbloses Destillat, welches nach Gaschromatogramm (Goley-Säule 200°C) aus 6 Komponenten bestand: (29) - H_2 23,9%; (30)-H_2 52,6%; (31)-H_2 14,1%; (32)-H_2 2,6%; (33)-H_2 4,5%; (34)-H_2 1,3%.

Di-CHT-H_2-Gemisch $C_{14}H_{24}$ (192,3) Ber. C 87,42 H 12,58%
Gef. 87,30 12,41

Mol.-Gew. (kryoskop.Benzol): 188

E 1.2.12.3 Trennung des Di-CHT-Gemisches

14 g Di-CHT-Gemisch wurden mit Petroläther (Kp. 50-70°C) auf eine mit Kieselgel (Woelm, Aktivitätsstufe I) gefüllte Säule (80 x 4 cm) aufgetragen und mit Petroläther eluiert.

a) Komponente (32)+): farbl. Krist. Schmp. 220°C, im abgeschmolz. Röhrchen.

b) Komponente (30)+): farbl. Flüssigkeit, D_4^{20}: 1,009; n_D^{20}: 1,5711; Kp 79°C, 10^{-3} Torr

c) Komponenten (30) und (31)+) : D_4^{20}: 1,012; n_D^{20}: 1,5674

d) Komponente (29)+): D_4^{20}: 0,995; n_D^{20}: 1,5714; Kp 79°C, 10^{-3} Torr

---

+) Quantitative Zusammensetzung des Di-CHT-Gemisches: E 1.2.11.2

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25% H 8.75%

(32) Mol.-Gew. (kryoskop.Benzol): 185 Gef. C 91.30% H 8.70%

(30) Mol.-Gew. (kryoskop.Benzol): 188 Gef. C 91.20% H 8.70%

(31) Mol.-Gew. (kryoskop.Benzol): 183 Gef. C 91.15% H 8.70%

E 1.2.12.4 Hydrierungen der Einzelkomponenten

Durch separate Hydrierung von (29) und (32) und Vergleich der Retentionszeiten der gebildeten Hydrierungsprodukte mit den Retentionszeiten der Komponenten des hydrierten Isomerengemisches, konnte obiges Mengenverhältnis, der bei der Belichtung entstandenen isomeren Di-CHT, bestimmt werden.

E 1.2.12.4.1

200 mg (32) in 20 ccm Eisessig mit Platinoxyd unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff 1 Tag geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 176 mg (88% Aus.d.Th.) $(32)\text{-}H_2$ Schmp. 240-50°C, im abgeschmolz. Röhrchen.

$(32)H_2$ $C_{14}H_{20}$ (188,3) Ber. C 89.29% H 10.71%
Gef. 89.17% 10.53%

E 1.2.12.4.2

700 mg (29) wie oben 3 Tage bei 20°C unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff hydriert. Aufarbeitung ergab 590 mg (81% Ausb.d.Th.) $(29)H_2$; n_D^{20}: 1.5084; D_4^{20}: 1.2480; Kp 88°C, 10^{-3} Torr.

$(29)H_2$ $C_{14}H_{24}$ (192.3) Ber. C 87.42% H 12.58%
Gef. 87.50% 12.32%

E 1.2.12.4.3

50 mg (30) in 10 ccm Eisessig mit Platinoxyd 1 Tag unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff hydriert. Die Aufarbeitung ergab 40 mg (77% Ausb.d.Th.) $(30)H_2$.

$(30)H_2$ $C_{14}H_{24}$ (192.3) Ber. C 87.42% H 12.58%
Gef. C 87.40% H 12.35%

E 1.4 Photo-Co-C_6-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclooctatetraen (COT)

E 1.4.1 Belichtung von MSA und COT

5 g MSA wurden in 190 ccm COT bei 8°C 144 Stdn. durch Solidexglas belichtet. Aufarbeitung wie bei den obigen MSA/COT-Versuchen lieferte 1.238 g (37) (12%), Schmp. 168-170°C (Lit.[58] : Schmp. 167-168°C).

E 1.4.2 Quarz-UV-Belichtung von MSA und COT

3 g MSA wurden in 150 ccm COT bei 8°C 27 Stdn. Quarz-UV-belichtet. Aufarbeitung wie oben lieferte 0.7 g (11%) (37), Schmp. 168-170°C.

E 1.4.3 Belichtung von MSA und COT in Aceton mit Bengal Rosa

20 g MSA wurden in einer Lösung von 50 ccm COT und 100 ccm Aceton mit 0.2 g Bengal Rosa unter Stickstoff 57,5 Stdn. bei 16°C belichtet. Aufarbeitung wie oben ergab 1.3 g (37) (3.1%), Schmp. 168-170°C.

E 1.4.4 Käfigverbindung (40) aus dem COT/MSA-Addukt (37)

3 g (37) in 200 ccm Aceton durch Quarzglas bei 22°C 2 Tage belichtet, ergab nach Abdest. (25°C, 17 Torr) 6.9 g gelbes Öl.

Chromatographie an Kieselgel:
Mit Benzol 1.0 g farbl. Krist. (33% Ausb.d.Th.) (40), Schmp. 137-138°C.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.28% H 4.99%
Gef. 71.13% 5.03%

E 1.4.5 MSA und COT (Dunkelversuch)

5 g MSA wurden in 150 ccm COT 145 Stdn. bei 8°C im Dunkeln aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 0.28 g (2.7%) (37), Schmp. 168-170°C.

E 1.4.6 MSA/COT in Aceton (Dunkelversuch)

20 g MSA wurden mit 0.2 g Rose Bengale in einer Mischung aus 50 ccm COT und 100 ccm Aceton 57 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt. Chromatographische Aufarbeitung lieferte 0.1 g (37) (0.2%).

E 1.4.7 Thermischer Versuch MSA/COT

26.2 g MSA und 27.2 g COT wurden in 150 ccm Xylol abs. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fielen 42.9 g farblose Krist. (37) (80%) vom Schmp. 176-178°C aus.

E 1.4.8 Jodlactonisierung von (37) (Tab.29) (E 1.5.9)

E 1.4.9 Co^{60}-γ-Bestrahlungen COT/MSA

E 1.4.9.1 COT/MSA/BZPO in Benzol

6 g MSA wurden mit 6 g BZPO und 40 ccm COT in 60 ccm Benzol gelöst und 3 Tage unter Argon bestrahlt. Mittl. Temp. ca. 42°C. Abdest., Rückst. gelb. Öl und Krist. zus. 10.9 g.

Chromatographie an Kieselgel:

a) Petroläther/Benzol 1:1 6 g BZPO

b) Benzol 4.9 g (37) (39.5%), Schmp. 163-70°C

Die restl. 4.2 g blieben auf der Säule zurück.

E 1.4.9.2 COT/MSA (Dunkelversuch zu E 1.4.9.1)

Der gleiche Ansatz wie unter 1) (ohne BZPO) wurde bei 42°C 3 Tage im Thermostaten unter Argon aufbewahrt. Abged. 40°C, 17 Torr, Rückst. 13.4 g gelbe Kristalle. Umkrist. aus Benzol 10 g (37), Schmp. 165-170°C (81% Umsatz).

E 1.5 Photo-Co-cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Cyclohexadien-(1.3) (CHD-(1.3) und Cyclopentadien (CPD)

E 1.5.1 Belichtung CHD-(1.3)/MSA/BZPO

10 g MSA und 6 g BZPO wurden in 80 ccm Aceton abs. gelöst und die Lösung auf -80°C abgekühlt. Dann wurden 80 ccm CHD-(1.3) in kleinen Anteilen zugesetzt und bei -80°C 24 Stdn. belichtet. Nach ca. 10 Stdn. Entfärbung der anfangs gelben Lösung. Bei -30°C 10^{-3}

Torr unter Argon abdest., Rückst. 69,4 g gelbliches Öl, welches an Kieselgel chromatographiert wurde.

1) Petroläther	40.5 g	Di-CHD (Nach Gaschromatogramm Isomerenverteilung wie bei 20°C-Belichtung)
2) Petroläther/Benzol	6.0 g	BZPO
	4.3 g	(42) (23.7%; Schmp. 147-49°C ; Lit.[5] : 147°C
	4.8 g	(45) (26.5%)Schmp. 158-160°C; Lit. [5] : 157-58°C

Die in der Stoffbilanz noch fehlenden 12 g Substanz (MSA/CHD-(1.3)-Copolymere) konnten nicht mit Benzol von der Säule eluiert werden.

(45) $C_{10}H_{10}O_3$ (178.2) Ber. C 67.40% H 5.66%
Gef. 67.46% 5.77%

Mol.-Gew. (kryoskop. Benzol): 176

E 1.5.2 Dunkelversuch zu E 1.5.1

10 g MSA und 6 g BZPO wurden in 80 ccm Aceton gelöst, die Lösung auf -80°C abgekühlt und in kleinen Anteilen mit 80 ccm CHD-(1.3) versetzt, darauf 24 Stdn. im Dunkeln bei -80°C belassen. Die Aufarbeitung wie unter E 1.5.1 ergab 2.5 g (13.8%) (45) neben 6 g (60%) nicht umgesetzten MSA.

E 1.5.3 Thermischer Versuch CHD-(1.3)/MSA

3 g MSA und 2.6 g CHD-(1.3) wurden 3 Stdn. unter Argon in der Bombe auf 150°C erhitzt. Die Umsetzung lieferte nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther 5 g (42) (92%) vom Schmp. 147-149°C, Lit.[5] 147°C.

E 1.5.4 Versuch der Photoisomerisierung von (42)

3 g (42) wurden mit 2 g BZPO und 20 ccm CHD-(1.3) in 20 ccm Aceton 24 Stdn. bei 20°C belichtet. Abdest. 20°C, 10 Torr, Öl und farblose Kristalle zus. 17.6 g. 2n Natronlauge 6 Stdn. gerührt, filtriert, angesäuert und mit Chloroform 1.6 g farbl. Kristalle extrahiert, in Acetylchlorid gelöst, nach 24 Stdn. abged. (10 Torr 40°C), Rückst. 2.3 g (77%) (42).

E 1.5.5 Hydrierung von (45) und (42)
(Tab. 30) (E 1.5.10)

E 1.5.6 Belichtung CPD/MSA bei -80°C

In 90 ccm Aceton abs. wurden 10 g MSA und 6.0 g BZPO gelöst und auf -80°C abgekühlt. Nach portionsweiser Zugabe von 60 ccm CPD wurde bei -80°C 24 Stdn. durch Solidexglas belichtet. Abdest. bei -40°C, 10^{-3} Torr, Rückst. 49.1 g Öl, an Kieselgel chromatographiert:

a) Petroläther	23,1 g	dimeres CPD
b) Petroläther/Benzol	6 g	BZPO
	8.8 g	(43) (52.6%), Schmp. 163-64°C, Lit. [6] : 167°C

IR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch konnten in den Fraktionen des obigen Chromatogramms neben (43) keine weiteren Addukte nachgewiesen werden.

Nach der Stoffbilanz befanden sich noch ca. 10 g auf der Säule (MSA/CPD-Copolymere), die auch mit Benzol nicht eluierbar waren.

E 1.5.7 Dunkelversuch zu E 1.5.6

Ich löste 10 g MSA und 6 g BZPO in 90 ccm Aceton, versetzte die auf -80°C abgekühlte Lösung schrittweise mit CPD und bewahrte diese 24 Stdn. bei -80°C im Dunkeln auf. Die Aufarbeitung wie unter E 1.5.6 ergab 16 g (96%) (43).

E 1.5.8 Thermischer Versuch MSA/CPD

3 g MSA wurden in 5 ccm Aceton mit 8 g CPD 40 Stdn. bei 25°C aufbewahrt. Nach Abdest. des Lösungsmittels wurden 4.9 g (98%) (43) vom Schmp. 150-63°C (nach Umkrist. Benzol/Petroläther Schmp. 163-64°C) erhalten.

E 1.5.9 Jodlactontitrationen nach H. Stockmann [85]

Die in 10-20 ccm 2n-Natronlauge gelösten Substanzen wurden mit 2 g Natriumbikarbonat versetzt und die Natronlauge mit 2n Schwefelsäure neutralisiert. Je nach Einwaage 20 bis 50 ccm n/10 Jodjodkalilösung vorgelegt, nach 5 Min. das Jod mit n/10 Natriumarsenitlösung zurücktitriert. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde mit Chloroform extrahiert. Der nach Abdampfen des Chloroforms erhaltene Rückstand wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert.

Tabelle 29 (E 1.5.9) Jodlactontitration der MSA/Dien-Addukte

Verb.E (Mol)	Jodverbrauch (Mol)	Endo-Form (%)	Jodlactonsäure	Ausb. d.Th. (%)	Schmp. (°C)	C % ber.	C % gef.	H % ber.	H % gef.	J % ber.	J % gef.
(15) $1,2\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{-4}$	96	(16)	80,0	210-15 (Zers.)	45,42	45,01	2,99	2,91	34,28	34,00
(14) $1,2\cdot10^{-4}$	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(14) und (15) $1,2\cdot10^{-4}$ Mischkrist.	$1,3\cdot10^{-4}$	54	(16)	35,0	-	-	-	-	-	-	-
(20) $6,2\cdot10^{-4}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(22) $4,2\cdot10^{-4}$	$8,4\cdot10^{-4}$	100	(27)	67,0	147-48	39,50	39,43	3,29	3,37	37,95	37,53
(25) $7,0\cdot10^{-4}$	$1,3\cdot10^{-3}$	93,0	(26)*	79,7	156-58	39,40	39,46	3,88	3,95	37,90	38,00
(37) $2,4\cdot10^{-3}$	$3,5\cdot10^{-3}$	73,0	(39)	59,0	200-10 (Zers.)	41,90	42,3	3,2	2,90	37,00	36,7

*) Als Oxydjoddicarbonsäureanhydrid erhalten.

Tabelle 30 (E 1.5.10) Hydrierung der MSA/Dien-Addukte

Verb.E (mg)	Mol H_2/ Addukt	Hydr.-Prod.	Ausb. d.Th. (%)	Schmp. (°C)	C % ber.	C % gef.	H % ber.	H % gef.
(14) 50	1,0	(14)-H_2	70	196-97	73,67	73,50	5,30	5,41
(15) 30	1,0	(18)	60	210-11	73,67	73,44	5,30	5,16
(22) 70	2,0	(24)	72	156-57	68,00	67,60	7,26	7,18
(23) 114	2,1	(28)	72	87-88	68,00	66,42	7,26	7,15
(25) 127	1,0	(24)	96	156-57	-	-	-	-
(45) 200	1,0	(46)	61	186-87	66,65	66,73	6,71	6,72
(42) 200	1,0	(46)	56	186-87				

E 1.5.10 Hydrierungen der Addukte

Die Substanzen wurden in 20 ccm Benzol abs. gelöst und bei Normaldruck (20°C) mit Platinoxyd hydriert. Der nach Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand wurde aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert.

E 1.5.11 Co-C_4-cycloaddition von MSA an Cyclohexen

E 1.5.11.1 Belichtung von Cyclohexen/MSA

Ich belichtete 45 ccm Cyclohexen mit 10 g MSA und 6 g BZPO in 114 ccm Aceton 24 Stdn. bei -80°C. Abdest. 20°C, 10^{-3} Torr. Rückst. (29,6 g) mit 100 ccm 2n Natronlauge 3-5 Stdn. bei 25°C gerührt, von unslösl. Neutralstoffen filtriert und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Bei pH ~ 7 fielen 7,0 g gelbgefärbte Kristalle aus (Schmp. 160-70°C), welche nach Umkristallisation aus Chloroform farbl. Kristalle (47) vom Schmp. 174-76°C ergaben. Die saure (pH ~ 7) wässrige Phase ergab nach Extraktion mit Chloroform 6.6 g eines Gemisches von (48) und (49). Zusammen wurden also 13,6 g (67%) Addukt erhalten.

(47) $C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12
Gef. 60.50 7.14

E 1.5.11.2 Veresterung von (47)

300 mg (47) wurden mit äther. Diazomethanlösung unter Bildung von 310 mg (90 % Ausb.d.Th.) (58) Kp. 90°C, 10^{-2} Torr verestert.

(58) $C_{12}H_{18}O_4$ (226,2) Ber. C 63.70 H 8.02
Gef. 63.80 8.05

E 1.5.11.3 Veresterung des Gemisches von (49), (53) und (52)

Das durch Belichtung erhaltene Gemisch von (49), (53) und (52) wurde mit Diazomethan verestert. Das Gaschromatogramm des erhaltenen Dimethylestergemisches ergab die folgende Zusammensetzung: 49% (49) (6.6 g), 33.6% (53) (4.6 g) und 11% (52) (1.5 g). Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit (58) (oben), sowie der von R. Robson, W. Grubb und R. Barltrop [59] angegebenen Retentionszeiten von (53) und (52).

E 1.5.11.4 Anhydridisierung von (47)

500 mg (49) und 10 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dest.-Rückst. 490 mg, umkristallisiert Benzol/Petroläther, Schmp. 73-74°C.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71
Gef. 66.70 6.65

E 2 Photosensibilisierte und photochemische Co-C_4- und C_6-cycloadditionen von DMSA an Diene

E 2.1 Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an CHD-(1.3)

E 2.1.1 Belichtung DMSA/CHD-(1.3)/BZPO

In einem Gemisch von 45 ccm CHD-(1.3) und 80 ccm Benzol abs. wurden 10 g DMSA ($6.4 \cdot 10^{-1}$ molar) und 6 g BZPO gelöst und bei 20°C 120 Stdn. durch Glas belichtet. Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C, 10^{-3} Torr; Rückst.: 45.7 g dickfl. Öl.

Chromatographie an Kieselgel:

a) Petroläther	20.0 g	Di-CHD
b) Petroläther/Benzol	18.2 g	Gemisch Benzpinakon (54) (55) und (57)
	2.3 g	(56), Schmp. 101°C
c) Chloroform	6.0 g	Öl und Kristalle, durch Umkrist. (Chloroform)$_o$
	3.5 g	(63), Schmp. 210°C
		((63) wurde durch Kochen mit Acetanhydrid in (57), Schmp. 115°C übergeführt)

E 2.1.2 Isolierung von (54) und (55) durch Trennung des Gemisches b (E 2.1.1)

Mit 50 ccm 2n Natronlauge bei 80°C unter Rühren gelöst, vom Benzpinakon abfiltriert. Nach Zugabe von 5 g Natriumbicarbonat mit 2n Schwefelsäure bis pH 7,5 neutralisiert und 1 Stde. mit 100 ccm n/10 Jodjodkalilösung gerührt. Jodüberschuß mit n/10 Natriumarsenitlösung reduziert; nach Ansäuern mit Chloroform extrahiert. Rückstand, 8.8 g Öl, 4 Tage mit Ac_2O stehen gelassen. Abdest. 70°C, 12 Torr, Rückst. chromatographisch aufgearbeitet.

Petroläther/Benzol 1:1	0.5 g	(54), Schmp. 220°C subl.
	2.7 g	(55), Schmp. 85-86°C
	1.5 g	Jodlactonsäure (65), Schmp. 240-250°C Zers.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206.2) Ber. C 69.88% H 6.84%

(54) Molgew.	(kryoskop. Benzol)	200	Gef. C	69.88%	H 6.85%
(55) "	"	209	"	69.92%	7.05%
(57) "	"	205	"	69.70%	7.02%
(56) "	"	200	"	70.15%	6.76%

(63) $C_{12}H_{16}O_4$ (224.2)

(kryosk.Benzol) 225 Ber. C 64.27% H 7.19%
Gef. 63.92% 7.22%

(65) $C_{12}H_{15}O_4J$ (350.2) Ber. C 41.15% H 4.29% J 37.0%
Gef. 41.48% 4.33% 37.0%

E 2.1.3 Bestimmung des Umsatzes zu (54), (55), (56) und (57)

Belichtung E 2.1.1 wurde wiederholt und der Belichtungsrückstand nacheinander mit Petroläther, Petroläther/Benzol 1:1, Benzol und Chloroform an Kieselgel chromatographiert. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der erhaltenen 60 Fraktionen (à 250 ccm) (Elu-mittel Chloroform) (Rf (54): $9{,}72 \cdot 10^{-1}$; Rf (55): $4{,}09 \cdot 10^{-1}$; Rf (56): $3{,}45 \cdot 10^{-1}$; (57) geht zur Säure auf und bleibt am Start zurück) ergab folgende Umsätze des DMSA zu Addukten: (54) (5.6%); (55) (30.5%); (56) (26%); (57) (34%).

E 2.1.4 Belichtung DMSA/CHD-(1.3) (ohne BZPO)

3.2 g DMSA ($6.8 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) wurden mit 12.5 ccm CHD-(1.3) (4.5 Mol/l) und 25 ccm Benzol 4 Tage bei 20°C belichtet. Abdest. 40°C, 12 Torr, Rückst. 6.1 g Öl. Chromatographisch wurden nach Abtrennung von 0.6 g Di-CHD 2.3 g (43%) Adduktgemisch erhalten: der Umsatz zu (55), (56) und (57) konnte NMR-spektroskopisch abgeschätzt werden: (54) nicht nachweisbar; (55) (~ 14%); (56) (~ 18%); (57) (~11%).

E 2.1.5 Belichtung DMSA/CHD-(1.3) mit Quarz-UV.

Belichtung mit Quarz-UV unter sonst gleichen Bedingungen ergab 2,4 g (55%) Adduktgemisch; NMR-spektroskop.: (55) (~ 18%); (56) (~ 22%); (57) (15%). (54)(nicht nachweisbar)

Belichtung DMSA/CHD-(1.3)/BZPO in Aceton

Belichtung wie unter E 2.1.4 in Aceton ergab 4.3 g (80%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (55) (44%), (56) (9%) und (57) (27%) (54) (nicht nachweisbar).

E 2.1.6 Dunkelversuch DMSA/CHD-(1.3)

3 g DMSA wurden in einem Gemisch aus 15 ccm CHD-(1.3) und 27 ccm Benzol abs. gelöst und unter Argon 120 Stdn. im Dunkeln belassen. Nach Abdest. 2.9 g DMSA unverändert zurückerhalten.

E 2.1.7 Thermischer Versuch DMSA/CHD-(1.3)

3 g DMSA wurden mit 10 ccm CHD-(1.3) in einer Glasbombe unter Argon 15 Stdn. auf 140°C erhitzt. Nach Abdest. und Extraktion des Di-CHD mit Petroläther 2.9 g DMSA unverändert zurückerhalten.

E 2.1.8 Thermischer Versuch nach K. Ziegler, G.O.Schenck und E.W. Krockow [99]

3 g DMSA mit 10 ccm CHD-(1.3) 72 Stdn. auf 180°C in einer Bombe unter Argon erhitzt. Das nach Abkühlen erstarrte Reaktionsgemisch ergab nach Umkrist. aus Benzol/Cyclohexan 3.8 g (58) vom Schmp. 263°C.

E 2.1.9 Adduktsäure von (56)

82 mg in 2 ccm 2n Natronlauge kalt gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Ausgefallene Säurekrist. vom Schmp. 160-167°C (60 mg) anhydridisierten wieder beim Stehen im Exsikkator über Nacht.

E 2.1.10 Dimethylester von (57)

250 mg (57) und 20 ccm 40% äther. Diazomethanlösung. Abdest. 10 Torr, Rückst. 270 mg (64) (96 % Ausb.d.Th.) Umkrist. Schmp. 65-67°C.
$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3)

E 2.1.11 Jodlactonisierungen von (54), (55), (56), (57), (58) und (64) (Tab. 31) (E 2.8.5)

E 2.1.12 Hydrierungen von (54), (55), (56), (57) und (68) (Tab. 32) (E 2.8.6)

E 2.2 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von DMSA an CHD-(1.4)

E 2.2.1 Belichtung DMSA/CHD-(1.4)/BZPO

10 g DMSA (1.6 Mol/l) wurden mit 3 g BZPO und 25 ccm CHD-(1.4) (5.3 Mol/l) in 25 ccm Benzol abs.gelöst und bei 24°C 115 Stdn. belichtet. Nach Abdest. der flüchtigen Komponenten (40°C, 18 Torr), Rückst. 18.4 g farbloses Öl. Chromatographie an Kieselgel:

a) Petroläther	0.6 g	farbl. unbek. Öl
b) Benzol/Petroläther	3.4 g	Gemisch Benzpinakon und (70)
	0.4 g	(69) Schmp. 116-117°C
	2.8 g	(71) Schmp. 133-134°C
c) Benzol	1.6 g	Benzhydrol Schmp. 55-60°C
d) Chloroform	10 g	Öl und Krist. Daraus durch Umkrist. aus $CHCl_3$
	9.0 g	(70) Schmp. 210-215°C

$C_{12}H_{14}O_3$ (206.2) Ber. C 69.88% H 6.84%

(69) Gef. 69.57% 6.86%

Molgew.(kryoskop.Benzol): 210

(71) Gef. C 69.70% H 6.74%

Molgew.(kryoskop.Benzol): 215

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.2) Ber. C 64.27% H 7.19%

(70) Gef. 64.13% 7.13%

E 2.2.2 Dimethylester von (70)

0.52 g (70) wurden mit äther. Diazomethanlösung verestert. Nach Abdest. und Anhydridisierung mit Acetanhydrid 0.57 g (95% Ausb.d.Th.), farbl. Krist., Schmp. 44-45°C.

(73) $C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64% H 7.99%

Molgew. (kryoskop.Benzol): 256

Gef. C 66.52% H 8.01%

E 2.2.3 Anhydridisierung von (70)

200 mg (70) wurden mit 10 ccm Acetylchlorid 48 Stdn. bei 40-45°C gerührt, das Acetylchlorid bei

50°C abgedampft, die zurückgebliebenen farbl. Krist. von (69) (180 mg, 98% Ausb.d.Th.) aus Benzol/Petroläther umkrist., Schmp. 116-117°C.

E 2.2.4 Hydrierung von (69), (71) und (73) (Tab. 32) (E 2.8.6)

E 2.3 Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an α-Phellandren

E 2.3.1 Belichtung DMSA/BZPO/α-Phellandren

Ich belichtete 10 g DMSA ($3.9.10^{-1}$ Mol/l) und 2 g BZPO in 100 ccm α-Phellandren und 100 ccm Benzol abs. bei 20°C 96 Stdn. Abdest. 20°C, 17 Torr; Rückst. Öl, dessen Chromatographie mit Cyclohexan 20.6 g Di-α-Phellandren und mit Cyclohexan/Benzol 1:1-Gemisch 5.5 g Benzpinakon sowie 6 g (28.9%) (75) vom Schmp. 91-92°C und 5 g (24%) (76) vom Schmp. 79-81°C ergab.

$C_{16}H_{22}O_3$ (262,3)		Ber. C 73.25%	H 8.45%
(75) Molgew. (Rast)	260	Gef. 73.02%	8.42%
(76) Molgew. (Rast)	251	Gef. 73.39%	8.40%

E 2.3.2 Dunkelversuch DMSA/α-Phellandren

85 ccm α-Phellandren wurden mit 1.5 g DMSA bei 20°C 5 Tage im Dunkeln belassen. Nach Abdest. (20°C, 10^{-3} Torr) und chromatographischer Abtrennung von 1.9 g Di-α-Phellandren wurde das DMSA quantitativ zurückgewonnen.

E 2.3.3 Thermischer Versuch DMSA/α-Phellandren

3 g DMSA wurden mit 10 ccm α-Phellandren unter Argon im Bombenrohr 16 Stdn. auf 140°C erhitzt. Beim Abkühlen fielen 1.5 g DMSA aus, die chromatographische Aufarbeitung der einged. Mutterlauge ergab 1.17 g (18.7%) (77) vom Schmp. 79-81°C.

$C_{16}H_{22}O_3$ (262.3)	Ber. C 73,25	H 8.45
(77) Molgew. (Rast) 245	Gef. 73.15	8.43

E 2.3.4 Dilacton von (77)

200 mg (77) wurden in 20 ccm 2n Natronlauge gelöst, bis Trübungsbeginn angesäuert und mit 20 ccm n/10 KJ-J_2-Lösung 2 Tage gerührt. Jodüberschuß mit Natriumarsenitlösung reduz., 15 Min. gekocht und nach Ansäuern mit Chloroform extrahiert. Die erhaltene Oxylactonsäure wurde durch 4-stündiges Kochen mit Ac_2O in das Dilacton (78) (120 mg, 57% Ausb.d.Th.) vom Schmp. 199-201°C überführt.

(78) $C_{16}H_{22}O_4$ (278.3)	Ber. C 69,04%	H 7.97%
	Gef. 69.15%	7.89%

E 2.3.5 Hydrierungen von (75), (76) und (77) (Tab. 32) (E 2.8.6)

E 2.3.6 Co^{60}-γ-Bestrahlungen des Systems α-Phellandren/DMSA

6 g DMSA und 2 g BZPO wurden in 25 ccm α-Phellandren und 75 ccm Benzol abs. 3 Tage (im Innenfeld) bei ca. 42°C bestrahlt. Abdest. 40°C, 10^{-3} Torr.

Rückst.: 25.2 g Öl u. Krist.
Chromatographie/Kieselgel:

a) Petroläther	11.6 g	Di- -Phellandren
b) Petroläther/Benzol	2 g	BZPO
	0.6 g	(77) (4.8% Umsatz) thermisch gebildet.
	5 g	DMSA

E 2.4 Photosensibilisierte Co-C4-cycloaddition von DMSA an α-Terpinen

E 2.4.1 Belichtung DMSA/BZPO/α-Terpinen

10 g DMSA ($7.8 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) wurden mit 6 g BZPO in einem Gemisch aus 80 ccm Benzol und 20 ccm α-Terpinen bei 15°C 87 Stdn. belichtet. Abdest. 20°C, 10^{-3} Torr, Rückst. 32.2 g dickflüssiges Öl und farbl. Kristalle.

Chromatographie/Kieselgel:

a) Petroläther	2.9 g	Di-α-Terpinen
b) Petroläther/Benzol	2.0 g	farb.Öl (nicht krist.)
	4.6 g	Gemisch 1 (Benzpinakon/(81) 1:1)
	9.1 g	Gemisch 2 (Benzpinakon/Mischkrist.(81) u. (82))
		(Best. d.Umsatzes zu (81) u. (82) E 2.4.4)

Die auf der Säule verbliebenen 13.1 g Substanz waren nicht mit Benzol eluierbar.

E 2.4.2 Gewinnung von (81)

Fraktionierte Sublimat. von 400 mg Gemisch 1 bei 120°C, 10^{-3} Torr lieferte 100 mg (81) vom Schmp. 105-

106°C. (R_f=5,8·10^{-1}; Elu-mittel, Chloroform)

E 2.4.3 Gewinnung von (82)

Aus 600 mg Gemisch 2 konnte ich durch frakt.Kristallis. aus Petroläther und anschl. Chromatographie an Kieselgel 80 mg (82) vom Schmp. 97-98°C erhalten. (R_f=5,1·10^{-1}; Elu-mittel, Chloroform)

E 2.4.4 Umsatz zu (81) und (82)

An Hand der Dünnschichtchromatogramme der einzelnen Fraktionen des obigen Chromatogramms konnten folgende Umsätze zu Addukten abgeschätzt werden:

	(81)	(82)
Photosens.	5.2 g (25%)	2.9 g (13.9%)

$C_{16}H_{22}O_3$ (262.3) Ber. C 73.25% H 8.45%

(81) Gef. 73.5% 8.34%

Molgew.(kryosk.Benz.) 254

(82) Gef. C 73.20% H 8.26%

Molgew. (kryosk.Benz.) 260

E 2.4.5 Dunkelversuch DMSA/α-Terpinen

3 g DMSA wurden in 25 ccm Benzol abs. mit 200 ccm α-Terpinen versetzt und 96 Stdn. bei 15°C im Dunkeln unter Argon aufbewahrt. Abdest. 15°C, 10^{-3} Torr, ergab 2.8 g DMSA unverändert zurück.

E 2.4.6 Thermischer Versuch DMSA/α-Terpinen

Es wurden 20 ccm α-Terpinen mit 3.0 g DMSA unter

Argon 3 Tage in einer Glasbombe auf 198°C erhitzt. 2.8 g DMSA wurden nach Aufarbeitung unverändert zurückgewonnen.

E 2.4.7 Hydrierung von (81) und (84) (Tab. 32) (E 2.8.6)

E 2.4.8 Co^{60}-γ-Bestrahlung des Systems DMSA/α-Terpinen

6 g DMSA und 2 g BZPO wurden in 75 ccm Benzol abs. und 25 ccm α-Terpinen 3 Tage im Innenfeld bestrahlt. (Temp. ca. 42°C) Abdest. 30°C, 10^{-3} Torr. Rückst.: 9.0 g Öl.
Chromatographiert an Kieselgel:

a) Petroläther	0.8 g gelbl. Flüssigkeit
b) Petroläther/Benzol	2.0 g BZPO
	0.4 g (81)
	5.5 g DMSA

E 2.5 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von DMSA an α-Pyronen

E 2.5.1 Belichtung DMSA/BZPO/α-Pyronen

10 g DMSA ($3.9 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) und 6 g BZPO wurden in 100 ccm Benzol abs. und 100 ccm α-Pyronen bei 20°C 4 Tage belichtet. Abdest. (17 Torr, 20°). Der Rückstand ergab chromatographisch 5,8 g Benzpinakon, sowie 19.6 g (83) (95.5%) vom Schmp. 137-138°C

(83) ($C_{16}H_{22}O_3$ (262.4) Ber. C 73.25 H 8.45
Molgew.(kryosk.Benzol) 270 Gef. C 73.43 H 8.20

E 2.5.2 Dunkelversuch DMSA/α-Pyronen

5 g DMSA und 50 ccm α-Pyronen in 50 ccm Benzol abs., wurde bei 20°C 4 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Nach Abdest. (20°C, 17 Torr) wurde das DMSA unverändert zurückerhalten.

E 2.5.3 Thermischer Versuch DMSA/α-Pyronen

2 g DMSA wurden in 20 ccm α-Pyronen und 20 ccm Benzol abs. in der Bombe 24 Stdn. unter Argon auf 140°C erhitzt. Nach Abdest. des Lösungsmittels wurde das DMSA unverändert zurückgewonnen.

E 2.5.4 Hydrierungen von (83) (Tab.32) (E 2.8.6)

E 2.5.5 Co^{60}-γ-Bestrahlung α-Pyronen/DMSA

5 g DMSA und 3 g BZPO in 50 ccm α-Pyronen und 50 ccm Benzol abs. wurden im Innenfeld 3 Tage bestrahlt. Abdest. 30°C, 10^{-3} Torr, Rückst.: 10.7 g Öl und Krist..

Chromatographie:

a) Petroläther	1.3 g farbl. Öl
b) Petroläther/Benzol	3 g BZPO
	3.9 g DMSA

1.8 g nicht mit Benzol eluierbar.

E 2.6 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von DMSA an ß-Pyronen

E 2.6.1 Belichtung DMSA/BZPO/ß-Pyronen

Ich belichtete 6 g BZPO, 10 g DMSA ($3.9 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) und 100 ccm ß-Pyronen in 100 ccm Benzol abs. bei 20°C 4 Tage lang. Die chromatographische Aufarbeitung ergab neben 46 g Di-ß-Pyronen und 5.7 g Benzpinakon 13.7 g (84) (66%) vom Schmp. 138-139°C.

(84) $C_{16}H_{22}O_3$ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45
Gef. 73.42 8.48

Mol.-Gew. (kryoskop.Benzol) 251

E 2.6.2 Thermischer Versuch DMSA/ß-Pyronen

Ich erhitzte 2 g DMSA und 20 ccm ß-Pyronen in 20 ccm Benzol abs. 24 Stdn. in der Bombe unter Argon auf 140°C. Die Aufarbeitung ergab 1.27 g DMSA (64%) unverändert zurück. Daneben wurden 0.5 g eines nicht kristallis. Öls erhalten.

E 2.6.3 Hydrierung von (84) (Tab.32) (E 2.8.6)

E 2.6.4 Co^{60}-γ-Bestrahlung des Systems DMSA/ß-Pyronen

5 g DMSA und 3 g BZPO wurden in 50 ccm ß-Pyronen und 50 ccm Benzol im Innenfeld 3 Tage bestrahlt. Temp. ca. 42°C. Abdest. 20°C, 10^{-3} Torr. Rückst.: 23.2 g Krist. und Öl.

Chromatographie an Kieselgel:

a) Petroläther 12.5 g Di-ß-Pyronen
b) Petroläther/Benzol 0.9 g (84) (8.7%)
3.4 g DMSA
3.3 g nicht mit Benzol eluierbar.

E 2.7 Photo-Co-C_4- und C_6-cycloaddition von DMSA an CPD

E 2.7.1 Belichtung DMSA/CPD

10 g DMSA wurden mit 8 g BZPO in 200 ccm CPD 115 Stdn. bei 24°C belichtet. Die Lösung ergab nach Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan: 178 g Di-Cyclopentadien und 4.3 g Polymeres, mit Cyclohexan/Benzol 1:1-Gemisch: 8 g Benzpinakon sowie 9 g eines Gemisches aus Polymeren und Addukten. Erneute Chromatographie dieses Gemisches führte zu 3.2 g (86) (20%), Schmp. 150-151°C, 1.4 g (87) (9%), Schmp. 96-97°C und 1.3 g (85) (8.3%), Schmp. 159-160°C.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2)	Ber. C 68.73	H 6.29	
Mol.-Gew.(kryoskop.Benzol) 190 (86)	Gef.	68.77	6.28
Mol.-Gew.(kryoskop.Benzol) 195 (87)	Gef.	69.09	6.39
Mol.-Gew.(kryoskop.Benzol) 178 (85)	Gef.	69.00	6.29

E 2.7.2 Belichtung DMSA/CPD in Acetonitril

2 g DMSA ($3.2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) wurden mit 2 g BZPO und 20 ccm CPD in 30 ccm Acetonitril 4 Tage bei 20°C belichtet. Der Auszug des nach Abdest. (30°C, 15 Torr) erhaltenen Öls (14.2 g) mit 2n Natronlauge, ergab nach Ansäuern und Extraktion mit Chloroform, sowie Anhydridisierung mit Acetylchlorid, 2.8 g (93%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop. (87) (86%), (86) (7%) und (85) (0%).

E 2.7.3 Belichtung DMSA/CPD in Aceton

E 2.7.3.1 Belichtung wie unter E 2.7.2 in Aceton. Entsprechende Aufarbeitung (Bel.-Rückst.: 18.4 g) ergab 2.8 g (93%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (87) (88%), (86) (5%) und (85) (0%).

E 2.7.3.2 Ein gleicher Ansatz ohne BZPO ergab 1.2 g (39%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (87) (30%), (86) (7%), (85) (3%) und Copolymere (60%).

E 2.7.4 Belichtung DMSA/CPD in Dioxan

E 2.7.4.1 Belichtung wie unter E 2.7.2 in Dioxan. Entspr. Aufarbeitung ergab 2.2 g (72%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (87) (60%), (86) (10%) und (85) (0%).

E 2.7.4.2 Gleicher Ansatz ohne BZPO unter Zusatz von 0.5 g Naphthalin ergab 0.5 g (16.4%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (87) (11.2%), (86) (4.2%), (85) (2.5%) und Copolymere (60%) sowie ca. 1% DMSA.

E 2.7.4.3 Gleicher Ansatz ohne BZPO ergab: 1.39 g (44%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (87) (35%), (86) (6%), (85) (3%) und Copolymere (60%).

E 2.7.4.4 Gleicher Ansatz mit Benzil ergab 2.5 g (82%) Adduktgemisch. NMR-spektroskop.: (87) (60%), (86) (16.2%) und (85) (5%).

E 2.7.4.5 2 g DMSA wurden mit 2 g BZPO und 10 ccm CPD in 30 ccm Dioxan 90 Stdn. bei 20°C belichtet. Nach üblicher Aufarbeitung, NMR-spektroskop.: (87) (73%), (86) (15%)und (85) (3%).

E 2.7.5 Belichtung von DMSA/CPD in Dioxan durch Rappoldtfilter [57]

2 g DMSA, 4 g BZPO und 30 ccm CPD wurden in 45 ccm Dioxan 90 Stdn. bei 20°C durch eine Rappoldtfilterlösung belichtet. Die übliche Aufarbeitung ergab nach Abtrennung von 10 % Copolymeren, NMR-spektroskopisch: (87) (50%), (86) (12%) und (85) (3%).

E 2.7.6 DMSA/CPD-Dunkelversuch

5 g DMSA wurden in 100 ccm CPD 115 Stdn. bei 24°C im Dunkeln aufbewahrt. Aufarbeitung wie oben lieferte 0.62 g (8%) (85) vom Schmp. 159-160°C.

E 2.7.7 Thermischer Versuch DMSA/CPD Lit. [25]

6 g DMSA und 17.2 g CPD wurden in 4 ccm Benzol gelöst und im Bombenrohr 4 Stdn. auf 100°C erhitzt. Ich erhielt 4.35 g (48%) (85) vom Schmp. 159-160°C.

E 2.7.8 Jodlactonisierung von (86), (87) und (85) (Tab. 31)(E 2.8.5)

E 2.7.9 Hydrierung von (86), (87) und (85) (Tab. 32) (E 2.8.6)

E 2.8 Photosensibilisierte Co-C_4-cycloaddition von DMSA an Isopren

E 2.8.1 Belichtung DMSA/BZPO/Isopren

In 100 ccm Benzol abs. und 100 ccm frisch dest. Isopren wurden 10 g DMSA ($3{,}9 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) mit 6 g BZPO 5 Tage bei 24°C belichtet. Nach Belichtung 0.5 g gummiartige, farblose Masse am Schacht. Abged.30°C, 18 Torr, Rückst.: 31.76 g farbloses Öl; chromatographiert:
a) 9.0 g Di-Isopren 7 Isomere (gaschr.) (Lit. [37])
b) Petroläther/Benzol 1:1 4 g (92) Schmp.55-57°C (26%)
5 g (93) " 93-94°C(32.5%)
c) $CHCl_3$/Aceton 10 g braunes Öl, nicht kristallis.

$C_{11}H_{14}O_3$ (194.2) Ber. C 68.02% H 7.27%
(92) Molgew.(kryoskop.Benzol) 176 Gef. 68.28% 7.21%
(93) " " " 202 Gef. 68.05% 7.51%

E 2.8.2 Thermischer Versuch DMSA/Isopren

3 g DMSA und 10 ccm Isopren wurden 3 Tage bei 180-200°C unter Argon in einer Bombe erhitzt. Erhalten wurde ein gelbliches, dickflüssiges Öl. Chromatographische Aufarbeitung lieferte nur nicht-kristallisierende, farblose Öle.

E 2.8.3 Dunkelversuch Isopren/DMSA

In 30 ccm Benzol abs. wurden 3 g DMSA gelöst und nach Zusatz von 30 ccm Isopren 5 Tage bei 24°C im Dunkeln aufbewahrt. Nach Aufarbeitung erhielt ich 3 g DMSA unverändert zurück.

E 2.8.4 Jodlactontitration von (92) und (93) (Tab. 31) (E 2.8.5)

E 2.8.5 Jodlactontitrationen der DMSA/Dien-Addukte

Tabelle 31 Jodlactontitrationen nach H. Stockmann [85] (E 1.5.9)

Verb.E (Mol)	Jodverbrauch (Mol)	Endo-Form (%)	Jodlactonsäure	Ausb. d.Th. (%)	Schmp. (°C)	C % ber.	C % gef.	H % ber.	H % gef.	J % ber.	J % gef.
(54) $1,9 \cdot 10^{-4}$	-	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-
(55) $1,9 \cdot 10^{-4}$	-	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-
(57) $3,86 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^{-4}$	100	(65)	78,0	243-47 Zers.	41,15	41,48	4,29	4,33	36,30	36,70
(56) $3,98 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	99,5	(62)	74,0	185-86	41,15	41,35	4,29	4,46	36,30	36,60
(58) $1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	97,0	--	70,0	213-18 Zers.	41,15	41,15	4,29	4,25	36,30	36,70
(85) $1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	99,0	(88)	95,0	197-98	39,35	39,52	3,87	3,80	37,90	37,80
(86) $2,1 \cdot 10^{-4}$	-	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-
(87) $2,1 \cdot 10^{-4}$	-	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-
(93) $1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	71,0	nicht isol.								
(92) $1,03 \cdot 10^{-4}$	-	--		-							

E 2.8.6 Hydrierungen der DMSA/Dien-Addukte

Die Substanzen wurden in Eisessig mit Platinoxyd bei 20°C mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Abdest. des Eisessigs (50°C, 15 Torr) und Filtration des Platinoxyds wurde aus Petroläther umkristallisiert.

Tabelle 32 Hydrierungen der DMSA/Dien-Addukte

Addukt	E mg	Mol H_2 Aufn.	Ausb.d.Th. %	Hydrierungsprodukt	Schmp. °C	ber. C %	ber.H %	gef. C %	gef. H %
(54)	30	1,0	63	(59)	255 subl.	69,21	7,74	69,30	7,75
(55)	7P	1,0	71	(60)	63-65	"	"	68,85	7,65
(56)	65	1,1	86	(61)	97-98	"	"	69,29	7,74
(57)	200	1,0	75	(68)	63-65				
(69)	150	1,0	66	(68)	65-66				
(71)	40	1,0	75	(60)	65				
(73)	200	1,0	80	(67)	(flüssig)				
(63)	150	1,0	96	-	180				
(64)	150	1,0	95	(67)	(flüssig)				
(75)	60	1,0	60	(79)	134				
(76)	40	1,0	90	(80)	93				
(77)*	50	-	-	-					
(85)	50	1,0	90	(89)	205-206	68,02	7,27	68,30	7,15
(87)	34	1,0	82	(91)	118-119	68,02 (identisch mit Cyclopenten/DMSA 4-Ring)	7,27	68,14	7,31
(86)	41	1,0	85	(90)	199-200	68,02	7,27	67,93	7,30
(81)*	45	-	-	-	-	-	-	-	-
(82)*	40	-	-	-	-	-	-	-	-
(83)*	92	-	-	-	-	-	-	-	-
(84)*	125	-	-	-	-	-	-	-	-

* Bis 200 Atm. Wasserstoffdruck

E 3 Allgemeiner Teil

E 3.1 Die Absorptionsverhältnisse

An den betreffenden Stellen des theoretischen Teils sind die jeweiligen Absorptionsverhältnisse der Komponenten in % des eingestrahlten Lichts wiedergegeben.

E 3.2 Thermischer Umlagerungsversuch einiger Co-C_4-cycloaddukte

Die Versuchsbedingungen gehen aus Tab. 21 (T 3.2.1) und dem zugehörigen Text hervor.

E 3.3 Versuch zur Photoisomerisierung des MSA/CHD-(1.3) endo-Diels-Alder-Addukts

Versuch unter E 1.5.4

E 4 Zusammenfassende Beobachtungen

E 4.1 Die Beschreibung der betreffenden Versuche
E 4.2 befindet sich im zugehörigen experimentel-
E 4.3 len Teil des in Klammern zitierten theoretischen Teils.

E 4.3.1 Beeinflussung der Stereoselektivität der Adduktbildung durch Variation der Versuchsbedingungen

Die DMSA/CPD-Versuchsbeschreibungen finden sich unter E.2.7, die vom DMSA/CHD-(1.3)-Versuch unter E 2.1.

Lebenslauf

Am 12. Oktober 1935 wurde ich als Sohn des Bankangestellten Erich Kuhls und seiner Ehefrau Martha, geb. Christ in Greene, Kreis Bad Gandersheim, geboren. Ich verbrachte meine Jugendzeit in Kreiensen. Dort besuchte ich von 1942-1946 die Volksschule. Ab 1946 war ich Schüler der Oberschule für Jungen in Bad Gandersheim, an der ich 1956 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1956 begann ich mein Studium mit dem Hauptfach Chemie an der Universität Göttingen. Dort legte ich im Sommersemester 1960 mein Vordiplomexamen ab. Im Juli 1960 begann ich am Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen meine Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. H.Musso (Thema: Über den Mechanismus der Kondensation von Hydroxy-chinon und p-Benzochinon mit o-Aminophenol) und bestand im November 1961 das Diplomhauptexamen.

Ab Januar 1962 befaßte ich mich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abtlg. Strahlenchemie in Mülheim/Ruhr unter Leitung von Prof. Dr. G.O. Schenck mit der experimentellen Durchführung der vorliegenden Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren:

Organische Chemie	Prof. Dr. G.O. Schenck Prof. Dr. H. Musso Prof. Dr. H. Brockmann
Anorganische Chemie	Prof. Dr. O. Glemser Prof. Dr. A. Schneider Priv.Doz. Dr. G. Gattow
Physik	Prof. Dr. A. Flammersfeld
Physikalische Chemie	Prof. Dr. W. Jost
Mikrobiologie	Prof. Dr. H.-G. Schlegel Prof. Dr. N. Pfennig
Mathematik	Prof. Dr. Graeser

Ihnen allen gilt mein besonderer Dank.